Luis de la Peña

INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA CUÁNTICA

Descarga gratis
Problemas y ejercicios de mecánica cuántica **en**
www.fondodeculturaeconomica.com/mecanica

EDICIONES CIENTÍFICAS UNIVERSITARIAS
TEXTO CIENTÍFICO UNIVERSITARIO

EDICIONES CIENTÍFICAS UNIVERSITARIAS

Serie Texto Científico Universitario

Introducción a la mecánica cuántica

Luis de la Peña realizó sus estudios de ingeniero en comunicaciones y electrónica en la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (esime) del Instituto Politécnico Nacional, y el doctorado en ciencias físico-matemáticas en la Universidad Estatal Lomonosov de Moscú. Desde 1958 labora en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (unam), del cual es investigador emérito. En 1984 se le otorgó la Medalla Académica de la Sociedad Mexicana de Física, en 1989 el Premio Universidad Nacional (en Investigación en Ciencias Exactas) y en 2002 el Premio Nacional de Ciencias y Artes en el área de Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales.

Luis de la Peña

INTRODUCCIÓN A LA MECÁNICA CUÁNTICA

Universidad Nacional Autónoma de México
Fondo de Cultura Económica

Primera edición (CECSA), 1979
Segunda edición (FCE), corregida y aumentada, 1991
Tercera edición, corregida y aumentada, 2006
Segunda reimpresión, 2012
Primera edición electrónica, 2014

Diseño de portada: Guadalupe Villa

D. R. © 2006, Universidad Nacional Autónoma de México
Edificio de la Coordinación Científica, circuito exterior
Ciudad Universitaria, México, D. F.
http://www.unam.mx

D. R. © 2006, Fondo de Cultura Económica
Carretera Picacho-Ajusco, 227; 14738 México, D. F.
www.fondodeculturaeconomica.com
Empresa certificada ISO 9001:2008

Comentarios:
editorial@fondodeculturaeconomica.com
Tel. (55) 5227-4672

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra, sea cual fuere el medio. Todos los contenidos que se incluyen tales como características tipográficas y de diagramación, textos, gráficos, logotipos, iconos, imágenes, etc. son propiedad exclusiva del Fondo de Cultura Económica y están protegidos por las leyes mexicana e internacionales del copyright o derecho de autor.

ISBN 978-607-16-18795-2 (PDF)

Hecho en México · *Made in Mexico*

Índice general

Prefacio a la tercera edición XV

Prefacio a la segunda edición XIX

Prefacio a la primera edición XXI

1. La mecánica cuántica primitiva **1**
1.1. Introducción . . . 1
1.2. Planck: El primer gran salto cuántico . . . 2
1.3. Einstein: La cuantización como fenómeno universal . . . 7
1.3.1. El calor específico de los sólidos . . . 10
1.4. La mecánica cuántica primitiva . . . 11
1.5. Apéndice: Teoría del cuerpo negro . . . 16
1.6. Apéndice: Teoría del efecto Compton . . . 19
1.7. Apéndice: Reglas de cuantización . . . 22
Problemas ilustrativos . . . 24
Problemas . . . 27
Problemas adicionales . . . 28

2. Propiedades estadísticas y ondulatorias del movimiento de las partículas **31**
2.1. Heisenberg, Born y Jordan: La mecánica matricial . . . 31
2.2. De Broglie: Las ondas asociadas al movimiento corpuscular . . . 32
2.3. Propiedades estadísticas y ondulatorias de los electrones . . . 34
2.4. La ecuación de continuidad . . . 40
2.5. Amplitud de probabilidad . . . 42
2.6. Apéndice: Difracción de electrones . . . 46
Problemas ilustrativos . . . 48
Problemas . . . 50
Problemas adicionales . . . 51

3. Ecuación estacionaria de Schrödinger **53**
3.1. Construcción de la ecuación estacionaria de Schrödinger . . . 53
3.2. La cuantización como un problema de valores propios . . . 55
3.3. Ortogonalidad de las funciones propias de la ecuación de Schrödinger . . . 59
3.4. Pozo de potencial rectangular infinito . . . 63

3.5. No degeneración de los estados ligados unidimensionales 68
Problemas ilustrativos 69
Problemas 73
Problemas adicionales 74

4. La partícula libre 75
4.1. La partícula libre 75
4.2. Normalización de Born 78
4.3. La función delta de Dirac 79
4.4. Normalización de Dirac 83
4.5. Propagador de partícula libre 84
4.6. Funciones de Green y función delta de Dirac 86
Problemas ilustrativos 89
Problemas 94
Problemas adicionales 95

5. Ecuación completa de Schrödinger 97
5.1. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo 97
5.2. Densidad de flujo y de corriente 101
5.3. El propagador en el caso general 106
Problemas ilustrativos 109
Problemas 115
Problemas adicionales 116

6. Barreras y pozos unidimensionales 119
6.1. Escalón rectangular 119
6.2. Pozo rectangular 125
6.2.1. Transmisión resonante y dispersión resonante 128
6.2.2. Matriz de dispersión para problemas unidimensionales . 131
6.3. Barrera rectangular. Efecto túnel 132
6.3.1. Desfasamiento de la onda transmitida 135
6.3.2. Efecto túnel y decaimiento espontáneo 135
6.4. Doble pozo simétrico rectangular 139
Problemas ilustrativos 144
Problemas 146
Problemas adicionales 147

7. Métodos aproximados I: Método WKB 149
7.1. La aproximación semiclásica (Método WKB) 149
7.2. Cuantización en un pozo de potencial 155
7.3. Paso de partículas por una barrera. Decaimiento alfa nuclear . . . 156
7.3.1. Decaimiento alfa nuclear 158
7.4. Paso de un paquete por una barrera. Tiempo de retardo 161
7.5. Efectos de tunelaje en metales 165
7.6. Metales y semiconductores. Teoría de bandas 170
Problemas ilustrativos 178
Problemas 182
Problemas adicionales 182

8. Operadores y variables dinámicas 185
8.1. Necesidad de representar las variables dinámicas mediante operadores lineales . . . 185
8.2. Representación de los operadores fundamentales . . . 189
8.3. Teoría elemental y representación matricial de operadores . . . 192
8.3.1. Representación matricial de los operadores y de los estados . . . 197
8.4. Formulación abstracta de la mecánica cuántica y notación de Dirac . . . 204
8.4.1. Transición a la descripción de Schrödinger . . . 206
8.4.2. Representación abstracta de los operadores . . . 209
8.4.3. El espacio de Hilbert bidimensional (continuación) . . . 212
8.5. Algunos teoremas fundamentales que conciernen a las variables dinámicas . . . 214
8.6. Las desigualdades de Heisenberg . . . 222
8.6.1. Paquetes de mínima dispersión . . . 227
8.7. La mecánica cuántica como teoría probabilística . . . 228
Problemas ilustrativos . . . 231
Problemas . . . 235
Problemas adicionales . . . 237

9. Propiedades dinámicas de los sistemas cuánticos 241
9.1. Paréntesis de Poisson en la mecánica clásica . . . 241
9.2. Evolución temporal del sistema cuántico . . . 242
9.3. Comportamiento dinámico de los valores esperados . . . 246
9.4. Comportamiento dinámico de los operadores . . . 251
9.5. Transformaciones canónicas cuánticas. Descripción de Schrödinger y de Heisenberg . . . 253
9.6. Relación entre integrales de movimiento y simetrías . . . 258
9.6.1. El teorema de Noether en la mecánica clásica . . . 258
9.6.2. Simetrías y leyes de conservación en la mecánica cuántica . . . 260
9.7. Vida media de los estados excitados . . . 267
9.7.1. Reglas de selección para un pozo infinito . . . 274
9.8. Integrales de trayectoria . . . 276
9.8.1. Propagador de partícula libre . . . 282
9.8.2. Propagador del oscilador armónico . . . 283
Problemas ilustrativos . . . 284
Problemas . . . 292
Problemas adicionales . . . 294

10. Tópicos complementarios de la teoría de representaciones 297
10.1. Comentarios sobre la representación en el espacio de Hilbert . . . 297
10.2. Producto tensorial de espacios de estado . . . 299
10.3. Cambios de representación . . . 301
10.4. Representaciones de coordenadas y de momentos . . . 303
10.4.1. Ecuación de Schrödinger en el espacio momental . . . 305
10.5. Operadores unitarios . . . 308

10.6. Operadores de proyección . . . 310
10.7. Apéndice: El espacio de Hilbert . . . 313
Problemas ilustrativos . . . 319
Problemas . . . 325
Problemas adicionales . . . 326

11. El oscilador armónico unidimensional 329
11.1. Comportamiento de un paquete de osciladores . . . 329
11.2. Eigenfunciones y eigenvalores del hamiltoniano . . . 334
11.3. Reglas de selección del oscilador armónico . . . 338
11.4. Operadores de creación y aniquilación . . . 340
11.5. Descripción de Heisenberg del oscilador armónico . . . 347
11.6. Estados coherentes . . . 349
11.7. Dos osciladores armónicos acoplados . . . 353
Problemas ilustrativos . . . 356
Problemas . . . 360
Problemas adicionales . . . 362

12. Introducción a la teoría del momento angular 365
12.1. Momento angular orbital . . . 365
12.2. Eigenvalores y eigenfunciones del momento angular orbital . . . 369
12.3. Reducción del hamiltoniano para fuerzas centrales . . . 374
12.4. Representación matricial del momento angular . . . 376
12.5. Momento angular $1/2$. Las matrices de Pauli . . . 383
12.6. Adición de dos momentos angulares . . . 386
12.7. Algunas propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan . . . 388
12.8. Cálculo de algunos coeficientes de acoplamiento . . . 389
12.9. Matrices de rotación y operadores tensoriales irreducibles . . . 393
12.9.1. El trompo rígido . . . 396
12.9.2. Eigenfunciones angulares . . . 397
12.9.3. Operadores tensoriales reducibles e irreducibles . . . 399
12.9.4. Teorema de Wigner-Eckart . . . 404
Problemas ilustrativos . . . 407
Problemas . . . 413
Problemas adicionales . . . 415

13. Potenciales centrales. El átomo de hidrógeno 421
13.1. Reducción del problema de dos cuerpos . . . 421
13.2. El rotor rígido . . . 425
13.3. El átomo hidrogenoide . . . 427
13.4. Espectro de emisión del hidrógeno . . . 432
13.4.1. Vida media de los estados del hidrógeno . . . 434
13.5. El átomo en un campo electromagnético. Efecto Zeeman normal . 437
13.5.1. El efecto Aharonov-Bohm . . . 442
13.6. Estados ligados en un pozo esférico. El deuterón . . . 445
13.7. Dispersión por un pozo esférico uniforme . . . 449
13.8. La partícula libre . . . 450
13.9. Operadores de ascenso y descenso . . . 452

Problemas ilustrativos 461
Problemas 465
Problemas adicionales 468

14. Métodos aproximados II: Teoría de perturbaciones independientes del tiempo 473
14.1. Teoría de perturbaciones de sistemas no degenerados 473
14.2. Oscilador armónico simple en un campo eléctrico uniforme 479
14.3. Teoría de perturbaciones de sistemas degenerados 481
14.4. Dos osciladores armónicos lineales acoplados 486
14.5. El efecto Stark 491
14.5.1. Efecto Stark cuadrático en el estado base del átomo de H 494
14.5.2. Efect Stark lineal para el átomo de hidrógeno 496
14.6. Otros procedimientos perturbativos 498
14.6.1. Desarrollo perturbativo de Brillouin-Wigner 498
14.6.2. Método de transformaciones canónicas 499
14.6.3. Método de Feynman y Hellman 501
Problemas ilustrativos 502
Problemas 508
Problemas adicionales 510

15. El espín del electrón 515
15.1. Descubrimiento del espín del electrón 515
15.2. La ecuación de Pauli 519
15.3. El efecto Zeeman anómalo 524
15.4. Acoplamiento espín-órbita. Estructura fina e hiperfina del espectro del hidrógeno 528
15.4.1. Estructura hiperfina del espectro del H 535
15.5. Localidad, teorema de Bell y decoherencia en mecánica cuántica . 537
15.5.1. Paradoja del gato de Schrödinger 539
15.5.2. Los teoremas EPR y de Bell 540
15.5.3. Difracción de neutrones 549
15.5.4. Decoherencia 551
Problemas ilustrativos 554
Problemas 561
Problemas adicionales 564

16. Sistemas de partículas iguales. Segunda cuantización 567
16.1. Degeneración de intercambio 567
16.2. Bosones y fermiones. Principio de exclusión de Pauli 573
16.2.1. Derivación alterna de las propiedades de (anti)simetrización total 576
16.2.2. Algunas consecuencias sobre la estadística 578
16.3. Efectos de la estadística sobre el espectro energético 582
16.4. Método de segunda cuantización 588
16.4.1. Cuantización del campo de Schrödinger para bosones . . 591
16.4.2. Cuantización del campo de Schrödinger para fermiones . 596

16.4.3. Operadores en la representación de número 597
Problemas ilustrativos 600
Problemas 609
Problemas adicionales 610

17. Métodos aproximados III: Método variacional. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Absorción y emisión de radiación **613**
17.1. Métodos variacionales 613
17.2. Fuerzas de van der Waals 619
17.3. Método autoconsistente de Hartree-Fock 621
17.4. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo 624
17.4.1. Perturbaciones que actúan durante tiempos finitos . . . 627
17.4.2. Perturbaciones periódicas 631
17.5. Absorción y emisión de radiación 632
17.6. El efecto fotoeléctrico 643
17.7. Métodos no perturbativos y método de proyectores 646
Problemas ilustrativos 651
Problemas 666
Problemas adicionales 668

18. Estructura atómica. Modelo de capas nuclear **671**
18.1. La tabla periódica de los elementos 671
18.2. El átomo de helio 680
18.2.1. Solución perturbativa 682
18.2.2. Solución variacional 687
18.3. Modelo nuclear de capas 689
Problemas ilustrativos 692
Problemas 696
Problemas adicionales 697

19. Moléculas **699**
19.1. Naturaleza de los enlaces químicos 699
19.2. La molécula de hidrógeno 704
19.3. Valencia 708
19.4. Efectos del movimiento nuclear en moléculas diatómicas 712
Problemas ilustrativos 718
Problemas 720
Problemas adicionales 720

20. Teoría de la dispersión **723**
20.1. Amplitud y sección de dispersión elástica 723
20.2. Aproximación de Born 729
20.3. Factores de forma 736
20.4. Desarrollo en ondas parciales 740
20.5. Dispersión a bajas energías 745
20.6. Dispersión resonante 749
20.7. Dispersión inelástica 757

20.8. Efectos de intercambio y de espín . . . 761
20.9. Análisis de un experimento: dispersión pión-nucleón . . . 764
20.10. Teoría formal de la dispersión . . . 766
20.10.1. Matriz S y matriz T . . . 769
20.10.2. Estados ligados . . . 773
Problemas ilustrativos . . . 774
Problemas . . . 778
Problemas adicionales . . . 779

21. La matriz de densidad **783**
21.1. Origen y definición de la matriz de densidad . . . 783
21.2. Propiedades fundamentales de la matriz de densidad . . . 790
21.3. Estados puros . . . 795
21.4. Matriz de densidad en la mecánica cuántica estadística . . . 798
21.5. Polarización de los electrones . . . 804
21.5.1. Digresión: Representación unitaria de vectores tridimensionales . . . 807
21.6. Movimiento de un dipolo magnético . . . 809
Problemas ilustrativos . . . 811
Problemas . . . 823
Problemas adicionales . . . 825

22. Ecuaciones cuánticas relativistas **829**
22.1. Ecuación de Klein-Gordon . . . 829
22.2. Ecuación de Dirac . . . 834
22.2.1. Ecuación de van der Waerden; operador de helicidad . . . 837
22.3. Propiedades de la ecuación de Dirac. El *Zitterbewegung* . . . 840
22.3.1. Adjunta de Dirac y ecuación de continuidad . . . 840
22.3.2. El espín del electrón . . . 844
22.3.3. El Zitterbewegung del electrón . . . 845
22.4. Partícula libre . . . 847
22.5. Ecuación de Dirac en un campo externo . . . 851
22.6. Formas aproximadas de la ecuación de Dirac . . . 853
22.7. Solución exacta del problema central . . . 856
Problemas ilustrativos . . . 860
Problemas . . . 870
Problemas adicionales . . . 871

23. La electrodinámica estocástica **875**
23.1. Las interpretaciones de la mecánica cuántica . . . 875
23.2. Las posibles vías de solución . . . 882
23.3. La electrodinámica estocástica . . . 884
23.4. El oscilador armónico . . . 889
23.5. Posibilidades y limitaciones de la electrodinámica estocástica estándar. . . . 897
23.6. La electrodinámica estocástica lineal . . . 899
Problemas ilustrativos . . . 908
Problemas . . . 912

Problemas adicionales 913

A. Apéndices matemáticos **915**
A.1. Introducción: Solución de ecuaciones diferenciales lineales y homogéneas de segundo orden 915
A.2. Polinomios de Hermite 921
A.3. Polinomios de Legendre y armónicos esféricos 922
A.4. Polinomios de Laguerre 926
A.5. Funciones cilíndricas de Bessel 927
A.6. Funciones esféricas de Bessel 929
A.7. Algunas constantes y unidades físicas (1998) 931
A.8. Múltiplos, submúltiplos decimales y prefijos 932
A.9. Identidades de uso frecuente 932
A.10. Coordenadas curvilíneas 933
A.10.1. Coordenadas esféricas 933
A.10.2. Coordenadas cilíndricas 935
A.10.3. Coordenadas parabólicas 935
A.11. Delta de Dirac 936
A.12. Función gamma 937
A.13. Notación relativista 938

Bibliografía **939**
1. Manuales y tablas matemáticas 939
2. Textos de mecánica cuántica 940
3. Problemarios de mecánica cuántica 941

Índice analítico **943**

Prefacio a la tercera edición

La presente edición es una versión ampliamente revisada, corregida, aumentada y puesta al día de la segunda. Todos los errores tipográficos y similares que se detectaron en ésta fueron corregidos, con la esperanza de que al hacerlo no se hayan introducido otros, pues el duende tipográfico se activa mucho cuando descubre que el texto va lleno de matemáticas y otros pintarrajos exóticos. Agradezco cumplidamente a los varios estudiantes que se toparon con tales desaciertos y, haciendo a un lado su enfado, tuvieron la gentileza de reportármelos. La ampliación del texto ha sido realizada más con la idea de ponerlo al día que de extenderlo, cuidando que los objetivos de la obra no se pierdan; aunque el volumen tendría que crecer por necesidad (los textos de mecánica cuántica que pretenden ir más allá de una mera introducción al tema tienden a ser muy voluminosos, tal vez demasiado), debería mantenerse dentro de límites razonables, considerando el doble uso propuesto para él, es decir, de texto para el nivel universitario introductorio, igualmente útil como texto en cursos avanzados o de posgrado, o, esperamos, como libro de consulta. Por otra parte, dado el tiempo transcurrido desde la primera edición (1979) se hacía necesario actualizar la obra al inicio del siglo xxi, pero teniendo cuidado de evitar que se tornara enciclopédica y de lectura difícil o pesada en exceso para un estudiante que ve en la mecánica cuántica más un escollo por rebasar que su futuro campo de especialización. En concreto, se han añadido varias secciones, que son:

8.7 La mecánica cuántica como una teoría probabilista. Este tema se trataba en las ediciones anteriores brevemente como un problema ilustrativo; se ha ampliado e incluido en él una primera discusión del problema de la no localidad cuántica a través de una forma lógica de las desigualdades de Bell.

9.8 Integrales de trayectoria. Es una discusión introductoria; como ejemplos se construyen los propagadores causales de partícula libre y del oscilador armónico, libre y excitado por una fuerza externa $f(t)$. (Con fines didácticos el propagador del oscilador armónico se construye también con métodos directos en el capítulo 11, como se explica más abajo, mientras que el de partícula libre se aborda tempranamente en el capítulo 4.)

10.7 El espacio de Hilbert. Se trata de un apéndice agregado como material de referencia, en donde se construye paso a paso la noción de espacio de Hilbert a partir de la de espacio vectorial lineal y se hacen algunas aplicaciones elementales instructivas. El tratamiento del tema mantiene en lo posible el tono no formal de la obra.

12.9 Matrices de rotación y operadores tensoriales irreducibles. El tema se desarrolla hasta incluir una demostración del teorema de Wigner-Eckart. Esta es quizá la sección más avanzada del texto, pero está claramente marcada como optativa o de referencia, y puede prescindirse enteramente de su estudio en caso de no ser de interés para el lector, como sucede con todas las secciones marcadas con asterisco.

13.5 Efecto Aharonov-Bohm. Se trata realmente sólo de una subsección nueva dentro de la vieja sección 13.5, en la que se ofrece un tratamiento meramente introductorio al tema, como ilustración de la importancia de las fases geométricas en mecánica cuántica.

15.5 Localidad, teorema de Bell y decoherencia en mecánica cuántica. Se hace un análisis introductorio relativamente amplio de estos importantes temas; se tocan incidentalmente otros asuntos relacionados, como son los experimentos de difracción de neutrones, el problema de la decoherencia, etcétera.

16.4 Método de segunda cuantización. Se hace un tratamiento introductorio pero detallado del tema; más adelante, en el problema ilustrativo 17.7, se aplican los métodos aquí estudiados a la cuantización del campo de radiación.

17.7 Métodos no perturbativos y método de proyectores. Es un complemento natural pero avanzado y dispensable de las secciones anteriores en que se tratan diversos métodos perturbativos. El estudio de estos temas abre las puertas al conocimiento de técnicas de cálculo recientes e importantes en varios campos de la física.

A.7 a **A.13** Se incorporaron varias tablas físicas y matemáticas de uso frecuente para un estudiante que sí se preocupe por resolver los ejercicios propuestos.

Además, el capítulo 23 sobre la electrodinámica estocástica fue reescrito, sobre todo su segunda mitad, que es totalmente nueva, para ajustarlo a la situación prevaleciente en el momento de la revisión.

Al hacer las ampliaciones descritas (particularmente en lo que se refiere a la teoría del momento angular y a la de segunda cuantización) se tuvo como objetivo poner los temas respectivos al alcance del estudiante interesado; sin embargo, conscientes de que se trata de material de interés para un sector restringido de estudiantes, se ha tenido cuidado de no hacer un uso esencial de ese material en capítulos posteriores, aunque obviamente sí se establece la debida conexión, de tal forma que un estudiante que no cubra tales temas pueda continuar su estudio sin perder la continuidad requerida, a la vez que otro que sí lo haga pueda apreciar su valor y utilidad, pero sin demandar de él un conocimiento más a fondo. En breve, varias de las nuevas secciones pueden usarse como material auxiliar, de referencia o de introducción al tema respectivo, u omitirse totalmente, según las necesidades e intereses personales del lector o usuario de la obra.

Asimismo se ha agregado un importante número de problemas ilustrativos con la intención de hacer la obra más actual, versátil y útil, pero sin afectar por ello el texto principal. Ellos son:

4.5 Cuantización del momento intercambiado con un potencial periódico. (A este problema se vuelve en la sección 20.2 como una aplicación simple de la teoría de la dispersión de partículas por un potencial.)

5.4 Invariancia de Galileo de la ecuación de Schrödinger.

7.3 Espectro energético de placas, alambres y puntos cuánticos (sistemas cuánticos de baja dimensionalidad).

8.5 Dispersión del momento en un problema unidimensional. (Se suprimió el problema ilustrativo 8.1 original por quedar incorporado en la nueva sección 8.7.)

11.4 El propagador de Feynman del oscilador armónico (cálculo directo).

12.5 Desigualdades de Heisenberg para el momento angular.

12.6 La ecuación de Schrödinger en coordenadas curvilíneas.

12.7 Algunas propiedades de los estados entrelazados escalares.

13.5 Invariancia de norma de la ecuación de Schrödinger.

15.4 Potencial de interacción entre dos nucleones.

15.5 Estados entrelazados de espín y no localidad cuántica.

16.5 Comportamiento de partículas iguales en un estado entrelazado.

16.6 Simetría y antisimetría de las funciones de onda en un sistema de dos partículas, derivadas de las propiedades de los operadores de espín.

16.7 La ecuación de Schrödinger como la ecuación de Heisenberg para el operador de campo.

17.2 Fuerza de van der Waals entre una carga puntual y una placa metálica. (Se corrió la numeración original de los problemas ilustrativos de este capítulo.)

17.6 Átomo de dos niveles y resonancia magnética electrónica (solución exacta).

17.7 Átomo de dos niveles en interacción con el campo de radiación en segunda cuantización.

18.3 Estados p^2 de un sistema de dos electrones.

20.3 Sección de dispersión debida a un potencial delta unidimensional.

21.1 Probabilidad de un estado propio y dispersión de la energía en la distribución de Planck. (También aquí se corrió la numeración de los problemas ilustrativos.)

21.8 Matriz de densidad para un átomo de dos niveles y vector de Bloch.

22.1 Coeficientes de reflexión y transmisión debidos a un potencial escalón y paradoja de Klein. (Se corrió la numeración.)

22.4 Solución de la ecuación de Dirac para una partícula libre con estados de helicidad bien definida.

22.5 Solución de la ecuación de Dirac para una partícula libre con momento angular definido.

22.6 El oscilador de Dirac.

Como puede apreciarse de la lectura de esta lista, varios temas recibieron atención especial al agregar los nuevos problemas ilustrativos. Cabe destacar en particular el estudio de sistemas cuánticos con dos estados, tema del cual se da ahora una visión introductoria relativamente amplia, que se inicia ya desde el capítulo 8, donde se utiliza como ejemplo, retomado una y otra vez, el espacio de Hilbert bidimensional y las matrices de Pauli. Otro tema que se retoma en repetidas ocasiones son los estados entrelazados, asunto al que se le suele prestar poca o nula atención en los textos (como asimismo sucedía en las ediciones previas de esta obra), y cuya importancia hoy se reconoce ampliamente. Otro tema incorporado en esta

edición y que se atiende con esmero es el de la teoría de segunda cuantización; de hecho, durante algún tiempo el autor acarició la idea de agregar un nuevo capítulo a fin de cubrir este tema, para finalmente decidirse por tratarlo con más moderación mediante algunos problemas ilustrativos insertados en lugares estratégicos de la obra.

En cuanto a los problemas que se proponen al final de cada capítulo, han sufrido sólo cambios muy menores de redacción, además de las correcciones obvias, que esperamos hayan logrado desterrar las más de las erratas. El cambio mayor al respecto consiste en que se cuenta ahora con el texto gemelo *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica,* elaborado con la colaboración de la doctora Mirna Villavicencio, volumen en el que se resuelven con detalle los 340 problemas del presente texto, más una colección adicional de alrededor de 170. Los más de 300 problemas que se proponen al estudiante como ejercicios en aquel volumen se han incorporado aquí al final de su respectivo capítulo bajo el rubro de "Problemas adicionales". De esta manera, el lector y el profesor del curso cuentan con más de 500 problemas detalladamente resueltos como ilustración y guía de los métodos y el razonar cuánticos, y con más de 300 nuevos problemas para el ejercicio independiente. El total de problemas cubiertos por ambos volúmenes rebasa por poco los 800, cantidad que es más que suficiente para garantizar la buena preparación de cualquier estudiante dispuesto a trabajar. Cuando en el texto se hace referencia a algún material (normalmente una ecuación o un problema) del problemario, se antepone una letra P al número correspondiente, para facilitar su identificación.

Como es de esperarse, en la preparación y depuración de esta tercera edición han participado muchas personas, sobre todo estudiantes usuarios del texto que han detectado y notificado muchos de los errores ya corregidos; el hecho de que la gran mayoría de ellos sean de naturaleza tipográfica no resta importancia a la colaboración, pues la confusión causada por una errata es independiente de su origen. La doctora Ana María Cetto aceptó la ingrata tarea de leer detenidamente el texto completo, lectura que significó la drástica reducción del número de erratas y desaciertos. Una revisión cuidadosa del texto final fue gentil y competentemente realizada por la señorita Andrea Valdés, quien señaló un no despreciable número de faltas que se habían logrado escapar a los esmeros anteriores, e hizo sugerencias muy valiosas desde una perspectiva fresca, difícil de intuir para un viejo autor. El maestro en ciencias Leonardo Patiño hizo la preparación inicial del texto en LaTeX 2_ε a partir del viejo material preparado para la segunda edición. Finalmente, el autor contó una vez más con la gentil y efectiva colaboración del maestro en ciencias Alejandro Aguilar Sierra para la preparación y revisión del material gráfico, todo él generado con el programa de diseño técnico Metagráfica, de su concepción. A todos ellos el autor expresa su gratitud y reconocimiento.

México, D. F., enero de 2006

Prefacio a la segunda edición

En la preparación de esta segunda edición se han hecho modificaciones respecto a la primera, que van desde mejoras menores en la redacción hasta la incorporación de un capítulo nuevo, y que recogen en los posible comentarios y sugerencias de mucha gente, principalmente estudiantes y usuarios diversos del texto. Con todos ellos —a quienes por su número es imposible mencionar por sus nombres— el autor queda en deuda. Los cambios introducidos son los siguientes, a grandes rasgos: *a)* revisión general de la presentación en todos los capítulos, lo que en algunos casos significó la adición de algún material, comentario u observación, o la sustitución de pequeños textos por versiones mejoradas; en particular, se hizo un esfuerzo por eliminar todos los errores detectados en la primera edición; *b)* revisión más a fondo de algunas secciones en varios capítulos (en el 8, en el que incluso se abrió una nueva; en el 13, al que también se agregó la sección 13.9 sobre operadores de ascenso y descenso; en el 14, etc.); *c)* reescritura total del capítulo 10, para darle un contenido más útil e interesante; *d)* reescritura de la segunda mitad del capítulo 23 (antes 22), para ponerlo al día —los temas relacionados con la distribución de Wigner se trasladaron, modificados, al capítulo 21—; *e)* adición de un nuevo capítulo, el 22, sobre ecuaciones cuánticas relativistas; *f)* finalmente, incremento en el número de problemas ilustrativos. Creemos que todos estos cambios contribuyen a mejorar el texto, sin cambiar su estructura o concepción básicas, ni modificar substancialmente su tamaño (el que aumentó en alrededor de 10 %).

Una diferencia muy importante entre esta edición y la anterior que el lector sin duda alguna notará de inmediato, son las ilustraciones. Para prepararlas, el autor contó con la iniciativa y capacidad del joven físico Alejandro Aguilar Sierra, quien puso a su disposición el sistema de dibujo técnico Metagráfica que él ha concebido y desarrollado, y colaboró en la codificación de las figuras. Las ilustraciones del presente volumen atestiguan la calidad y versatilidad de este programa.

A lo largo de los años el autor recibió un gran número de comentarios, sugerencias y críticas por parte de estudiantes y colegas, que han sido usadas en lo posible para mejorar o corregir el texto; los primeros son tantos que es imposible mencionarlos, aunque su colaboración fue muy valiosa y estimulante; entre los segundos, quisiera mencionar por su reiterada voluntad de colaboración a la doctora Ana María Cetto, al doctor Matías Moreno (ambos de la UNAM) y al profesor Rubén Morones (Universidad de Nuevo León); asimismo, a la entonces estudiante, ahora doctora Araceli Góngora, por la recopilación de las notas de curso que sirvieron de base para la preparación del capítulo sobre ecuaciones relativistas. La captura del texto fue

muy eficientemente realizada por la señora Fanny Arenas, con la colaboración de la señora Ma. Esther Grijalva, de la señora Pilar González y de la química Lourdes Aduna; la versión final en TEX fue realizada por el físico Antonio García Zenteno. A su vez, un grupo de jóvenes estudiantes se asignó voluntariamente la laboriosa tarea de efectuar la revisión final de cada capítulo; este grupo de voluntarios estuvo integrado por los físicos Gisela Mateos —la más entusiasta—, Miguel Alcubierre, Alejandro Ayala, Fernando Curiel, Sergio de Régules y Alejandro Schmidt. Fue en mucho la voluntad de todos ellos lo que permitió llevar adelante con éxito y en plazo breve la compleja tarea de producir la versión revisada y lista para su impresión, que, como el lector podrá constatar, está casi libre de intromisiones del duende tipográfico. Asimismo, la colaboración recibida de la Coordinación de la Investigación Científica y de su Centro Universitario de Comunicación de la Ciencia, y, en particular, de sus titulares, los doctores Juan Ramón de la Fuente y Jorge Flores, así como del doctor Guillermo Aguilar S., Director de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico y del maestro en ciencias Héctor Domínguez, Director General de Proveeduría de la UNAM, hizo posible que la intención de preparar la segunda edición se transformara en posibilidad real en un plazo perentorio. El autor contó asimismo en todo momento con el apoyo y la colaboración de la señora María del Carmen Farías, del Fondo de Cultura Económica. A todos ellos expresa su sincero reconocimiento y gratitud.

México, D.F., diciembre de 1990

Prefacio a la primera edición

El presente texto es una versión ampliada del curso de mecánica cuántica (Física Teórica IV) impartido por el autor durante varios años en la Facultad de Ciencias a estudiantes de la licenciatura en física. Desde el punto de vista de su contenido, este libro debe considerarse usual, en el sentido de que introduce al estudiante tanto a los conocimientos físicos como a las técnicas matemáticas elementales que conforman las bases de la mecánica cuántica contemporánea, con el énfasis puesto sobre los aspectos y conceptos físicos, más que sobre los matemáticos. Se trata así de un curso introductorio que no presupone ningún conocimiento por parte del alumno de la física cuántica, pero que exige una previa familiarización con la mecánica analítica y la teoría electromagnética, así como con las matemáticas usuales en tales cursos, a nivel de licenciatura. Sin embargo, con frecuencia la presentación se extiende fuera de los marcos naturales de un curso de este tipo, de manera de proporcionar al alumno una perspectiva relativamente amplia de las aplicaciones y métodos de la mecánica cuántica contemporánea. Esto puede hacer útil el presente texto como material auxiliar en diversos cursos relacionados con las aplicaciones de la mecánica cuántica. Para facilitar el trabajo con el libro, las secciones adicionales, cuya lectura es optativa, han sido señaladas con un asterisco.

Desde el punto de vista metodológico, sin embargo, el presente texto difiere esencialmente de los libros que suelen utilizar los estudiantes de física. Quizá sea esta diferencia metodológica, que pone al alcance de la mano del estudiante un libro diferente, lo que justifica la publicación de otro texto más de mecánica cuántica. En este libro se ha utilizado en forma consistente —al menos tan consistentemente como le ha sido posible al autor— la interpretación estadística, objetiva y causal de la mecánica cuántica. El lenguaje utilizado en el libro es consecuente con el carácter de la exposición, por lo que no se emplean términos usuales en las exposiciones ortodoxas de la mecánica cuántica, pero que introducen elementos subjetivos como son, por ejemplo, observador, observable, indistinguible, relaciones de incertidumbre, etc. Incluso, se hace hincapié en que el término probabilidad se usa en su interpretación objetiva, totalmente ajena a nociones subjetivas como grado de certidumbre de una predicción, etc. Creemos que con la adopción de una terminología estrictamente objetiva evitamos posibles dificultades interpretativas, favoreciendo con ello una mejor marcha del proceso cognoscitivo del estudiante. Por otra parte, está claro que el no poner al estudiante en contacto con las concepciones y terminología habituales, dificulta su acceso a la literatura corriente, dificultad que se pretende subsanar invitándole reiteradamente a familiarizarse con las presentaciones ortodoxas de

la mecánica cuántica, para lo que se le ofrece una lista relativamente amplia de referencias pertinentes.

El libro no está concebido en forma polémica; es un texto para enseñar mecánica cuántica desde un cierto punto de vista interpretativo, no para discutir las virtudes de una interpretación frente a otra. La lectura de un libro como el presente muestra al estudiante una visión posible y legítima del mundo físico a la que normalmente no tiene acceso y le es vedado conocer. Por lo tanto, parece evidente que el ofrecer al estudiante la posibilidad de familiarizarse con los diferentes puntos de vista que coexisten debe contribuir a formarlo mejor, a darle un visión más amplia del mundo, a ayudarle a ser más crítico respecto de lo que lee y, no menos importante, a despertar o estimular su interés en los temas fundamentales de la física. Así pues, además de enseñarle mecánica cuántica, este libro pretende mostrar al estudiante que incluso una teoría tan fundamental como lo es la propia mecánica cuántica, no sólo no está libre de dificultades conceptuales y físicas, sino que sus propios fundamentos están aún sujetos a discusión (independientemente del hecho de que la gran mayoría de los físicos no reconozca la existencia de tales discusiones).

Como regla, en el curso del texto no se discuten problemas generales de carácter metodológico o filosófico; sin embargo, con objeto de acercar al estudiante a la literatura sobre los fundamentos de la mecánica cuántica, se creyó pertinente agregar un último capítulo que contiene una presentación muy somera, general y elemental de las diversas interpretaciones de la mecánica cuántica, entendidas ellas como corrientes de pensamiento y no como teorías más o menos específicas. Por otra parte, para un lector que acepte el punto de vista adoptado en el presente texto, será evidente la necesidad de explorar las posibilidades de construir una teoría fundamental de la mecánica cuántica. Para estimular un tanto tales inquietudes en tan eventuales lectores, la segunda parte del mismo último capítulo se consagra a la presentación de una de las alternativas de la mecánica cuántica que, por el momento, y a juicio del autor, parece ser la más promisoria, es decir, la electrodinámica estocástica. El autor espera de esta manera mostrar convincentemente que aún hay mucha física fundamental por explorar en este campo, y que cerrar las puertas a trabajos en esta dirección puede frenar el desarrollo de la propia física. En otras palabras, más que la contemplación producida por la satisfacción de la obra acabada, este libro propicia la búsqueda activa de los elementos necesarios para continuar la obra.

Todas las figuras del texto tienen un carácter meramente ilustrativo, por lo que no deben tomarse en sentido cuantitativo; en particular, con frecuencia se presentan diagramas en los que, por razones de claridad, las escalas han sido muy distorsionadas.

A lo largo del tiempo que requirió la elaboración del texto, el autor contó con la valiosa colaboración de mucha gente, sin cuya ayuda tal vez no hubiera sido posible llevarla a cabo. En primer lugar, debe reconocerse la colaboración involuntaria de los centenares de estudiantes que llevaron el curso y cuyas preguntas e intervenciones de diferente tipo contribuyeron en mucho a fijar la forma final de innumerables secciones, además de que las notas de clase de varios de ellos fueron una valiosa ayuda para la preparación del manuscrito. El autor desea agradecer la constante ayuda en la elaboración de este texto —discutiendo los problemas metodológicos, leyendo críticamente el manuscrito, probándolo en el salón de clases, etc.— dada a él por su colaboradora, colega y esposa, A. M. Cetto; asimismo, los comentarios

críticos —a veces aceptados, a veces no, pero siempre tras acaloradas discusiones— de T. A. Brody fueron un estímulo constante, además de permitir corregir el texto en innumerables ocasiones. Los jóvenes estudiantes Gerardo Carmona, Ignacio Campos y Matilde Moreno contribuyeron a mejorar y aclarar el texto con sus múltiples comentarios y observaciones; además, la labor de recopilación y edición del material de clase de los primeros capítulos realizada por la señorita Moreno, así como la participación activa del señor Carmona en la redacción de los dos primeros capítulos, fue de gran ayuda. Mi colega el doctor M. Moreno contribuyó con sus comentarios y sugerencias a la eliminación de varios errores y de posibles fuentes de confusión. El joven estudiante F. Soto E. tomó a su cargo y realizó exitosamente la compleja tarea de cuidar la edición de esta obra, labor que demandó muchas horas de esfuerzo. Las secretarias del Instituto de Física (UNAM), señora Socorro del Olmo y señoritas Violeta Castellanos y Martha Maldonado prepararon el manuscrito, poniendo en ello lo mejor de su voluntad. Agradezco, finalmente, a los consejos departamentales de física presididos por los coordinadores, doctora A. M. Cetto y doctor Elpidio Chacón, el haber autorizado que utilizara parte de mi tiempo de trabajo en la Facultad de Ciencias en la elaboración de este libro; aunque el tiempo consagrado a esta obra evidentemente rebasa en mucho el oficialmente conferido, sin su autorización su realización se hubiera retrasado mucho más.

México, D.F., 1979

1. La mecánica cuántica primitiva

1.1. Introducción

HACIA PRINCIPIOS del siglo XX se había acumulado toda una serie de problemas fundamentales para los cuales la física no tenía respuesta. Con esto nos referimos no a problemas más o menos complejos generados por la falta de un método una vez conocida la teoría —como sería el caso, por ejemplo, del problema gravitatorio de tres cuerpos—, sino a algo más fundamental: había problemas que no podían ser analizados en el contexto de las teorías físicas existentes o para los cuales, en el mejor de los casos, se obtenían soluciones erróneas. En otras palabras, se entendió que las leyes físicas hasta entonces conocidas resultaban aplicables a determinado tipo (por cierto, muy amplio) de sistemas o fenómenos, pero dejaban de lado una buena parte de la realidad física, que se tornaba menos explicable conforme más se le analizaba con las herramientas disponibles.

Esta situación condujo a un cuestionamiento de las propias teorías. La intensa crisis que se produjo logró sacudir la convicción reinante a fines del siglo XIX, en el sentido de que la física era ya una ciencia prácticamente completa en lo que a principios se refiere, y obligó a reconocer la necesidad de un cambio fundamental en nuestra concepción del mundo físico.

La complejidad de los problemas abordados se tradujo en una búsqueda que abarcó varias décadas de trabajo intenso y profundamente creativo, desarrollado por una multitud de científicos, entre quienes se cuentan figuras excepcionalmente brillantes, y que culminó con el establecimiento de una nueva teoría física para describir el comportamiento de los microsistemas —átomos, moléculas, cristales, etc.—. Esta nueva teoría es la mecánica cuántica.

La mecánica cuántica difiere esencialmente de la mecánica clásica y se aplica a todo sistema cuántico, cualquiera que sea su estructura o tamaño (existen sistemas cuánticos macroscópicos, como puede ser un cristal, un superconductor, un láser, etc.). Para asentar esta teoría fue necesario abandonar muchas ideas viejas y cambiar principios bien establecidos; por ejemplo, se requirió primero convencerse de la realidad física de la estructura atómica de la materia, mostrar después que la mecánica newtoniana no es directamente aplicable al estudio del átomo, que la electrodinámica de Maxwell no describe exhaustivamente el proceso elemental de interacción entre un átomo y el campo de radiación, etcétera.

La moraleja es obvia: para estar en condiciones de entender la mecánica cuántica necesitamos liberar nuestra intuición física de una buena parte de los ingredientes

generados en la experiencia cotidiana y precuántica, para tratar de releer la naturaleza como se nos presenta con los nuevos fenómenos, en una actitud lo más crítica y objetiva posible hacia nuestros viejos conocimientos. El primer paso es, entonces, determinar cuáles son las ideas precuánticas que requieren modificación o sustitución y en qué sentido deben ser modificadas o cuáles son los sustitutos. Para ayudarnos en ello, en estos dos primeros capítulos nos asomaremos al proceso que condujo al establecimiento del postulado más importante de la teoría cuántica elemental: la ecuación de Schrödinger. Las ideas se presentan de manera informal y breve —aunque en lo posible dentro de su contexto histórico— y con frecuencia se les enuncia en forma esquemática y, en ciertos casos, desde puntos de vista ya superados por el propio desarrollo cuántico. El propósito es convencer al lector de la necesidad física de ciertas conclusiones, aun cuando la falta de formalización mantenga estas ideas por el momento en un nivel intuitivo y provisional. Una vez que el estudiante se haya familiarizado con el contenido conceptual fundamental de la mecánica cuántica en los primeros capítulos, puede pasar de manera natural al tratamiento más formal del tema en los capítulos subsecuentes.

1.2. Planck: El primer gran salto cuántico

El primer problema cuya solución reveló la necesidad de modificar a fondo las teorías clásicas, para describir los procesos fundamentales de interacción de la materia con la radiación electromagnética, fue el del *cuerpo negro*. El cuerpo negro no es en sí mismo un tema de gran interés físico, aunque los resultados son de aplicación muy amplia. Para nosotros, sin embargo, su interés es más bien histórico, pues su estudio puso en claro que se estaba frente a una situación emergente de la física y permitió formular la primera teoría cuántica. Aquí revisaremos sólo los aspectos del problema más directamente relevantes a nuestro propósito inmediato; los interesados pueden encontrar un análisis un poco más detallado de la teoría del cuerpo negro en la sección 1.5, cuya lectura no es indispensable para la comprensión del argumento principal.

En general, los cuerpos absorben parte de la radiación electromagnética que incide sobre su superficie; un cuerpo negro la absorbe toda. Para construir un cuerpo negro basta tomar una pieza metálica hueca a temperatura fija T; como la radiación contenida en la cavidad no puede escaparse, el interior se comporta como un cuerpo negro, independientemente de detalles específicos, como el material de las paredes o la forma o tamaño de la cavidad. Si abrimos un orificio muy pequeño hacia la cavidad, prácticamente toda la radiación que penetre por él quedará atrapada; esto muestra que la cavidad se comporta (muy aproximadamente) como un cuerpo negro a la temperatura T y que la radiación que se escapa por la apertura puede considerarse como la de un cuerpo negro a esta temperatura (véase la figura 1.1).[1]

Es posible estudiar varias propiedades de la radiación de cuerpo negro mediante la termodinámica clásica. En particular, se puede demostrar que la potencia radiada en todas direcciones por cada centímetro cuadrado de la superficie de un cuerpo negro a temperatura T es σT^4, en donde σ es una constante universal (en particular,

[1] Un cubo pequeño de cartoncillo negro mate hace posible percibir lo que es un cuerpo negro comparando el negro de las paredes con el negro que presenta una pequeña apertura practicada en una de sus caras.

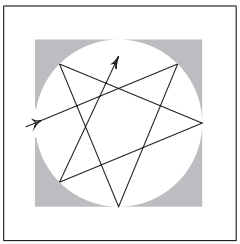

Figura 1.1. *Modelo de cuerpo negro. La radiación electromagnética que penetra por la pequeña perforación queda atrapada en el interior de la caja, por lo que la cavidad es casi perfectamente absorbente y la radiación en la apertura se asemeja a la de un cuerpo negro.*

no depende del material de las paredes) llamada *constante de Stefan-Boltzmann,* con valor $5.67 \times 10^{-5}\,\mathrm{erg} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{grad}^{-4} \cdot \mathrm{seg}^{-1}$. De aquí se sigue que la densidad de energía de la radiación está dada por la *ley de Stefan-Boltzmann:*

$$u = aT^4, \tag{1.1}$$

en donde $a = 4\sigma/c$. Sin embargo, cuando nos preguntamos sobre la composición espectral de u, surge un grave problema, que revisaremos a continuación. La energía u del campo de radiación contenida en cada centímetro cúbico posee componentes de todas las frecuencias; si mediante un filtro dejamos pasar sólo las frecuencias comprendidas entre ω y $\omega + d\omega$, dispondremos de una parte de la energía que podemos escribir como $du = \rho(\omega, T)\, d\omega$, o bien, para toda la energía

$$u = \int_0^\infty \rho(\omega, T)\, d\omega. \tag{1.2}$$

La cantidad ρ, dada por

$$\rho(\omega, T) = \frac{\partial u}{\partial \omega}, \tag{1.3}$$

es la *densidad espectral* del campo de radiación y depende tanto de ω como de T. Aprovechando que la densidad espectral de la radiación de un cuerpo negro es independiente de la naturaleza de las paredes, Planck propuso modelarlas como un conjunto de osciladores en interacción sólo con la radiación. Este modelo simplifica muchísimo los cálculos y hace que la energía media de tales osciladores sea proporcional a la densidad espectral del campo a la correspondiente frecuencia:[2]

$$\overline{E} = \frac{\pi^2 c^3}{\omega^2} \rho(\omega, T). \tag{1.4}$$

Ahora bien, según el teorema de equipartición de la energía de la termodinámica clásica, todos los osciladores deben tener la misma energía media en equilibrio, cualquiera que sea su frecuencia, de valor

$$\overline{E} = kT, \tag{1.5}$$

en donde k es la constante de Boltzmann. Si sustituimos esta expresión en la ecuación (1.4), concluimos que la teoría clásica predice que necesariamente (Einstein, 1905-1907):

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT. \tag{1.6}$$

[2] La derivación de este importante resultado se da en la sección 1.5.

Pero este resultado, que es la llamada *distribución de Rayleigh-Jeans,* coincide con los datos experimentales sólo para frecuencias pequeñas, como se puede apreciar en la figura 1.2. Además, según esta fórmula, $u = \int_0^\infty \rho \, d\omega$ es infinita, resultado absurdo y que contradice la ley de Stefan-Boltzmann, ecuación (1.1). Esta *catástrofe ultravioleta,* como la llamó Ehrenfest, es el grave problema al que antes hacíamos referencia.

Esta dificultad sobrevivió algunos años y encontró solución sólo cuando Max Planck propuso en 1900 una nueva forma de considerar el problema, que implicaba un cambio profundo en las concepciones físicas prevalecientes en la época. Brevemente expuesta, podemos resumir la teoría de Planck como sigue. La ecuación (1.5) se derivó con base en la hipótesis de que cada oscilador puede tener una energía arbitraria, dentro de un continuo. Planck encontró necesario introducir la hipótesis alterna de que los osciladores y el campo de radiación en equilibrio sólo pueden intercambiar una energía que sea múltiplo entero de un cierto valor mínimo:

$$E = nE_1, \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{1.7}$$

en donde E_1, que Planck llamó *cuanto* de energía, puede depender de la frecuencia u otras características del oscilador, pero no de la temperatura. Este resultado viola no sólo un principio genérico del pensamiento físico clásico, que es el de la continuidad, sino incluso la ley de la equipartición de la energía, pues la energía media de cada oscilador depende ahora de su frecuencia.

Como vemos, Planck no afirma que los osciladores de la pared tengan sólo ciertas energías, sino que el mecanismo de interacción entre ellos y el campo de radiación es tal que el proceso puede describirse *como si* la energía de los osciladores pudiera cambiar solamente por un múltiplo entero de un cierto mínimo. Al inicio de sus trabajos sobre el cuerpo negro, Planck consideró este comportamiento cuántico de los osciladores como una propiedad especial del cuerpo calentado, que se manifiesta específicamente en los procesos de absorción y emisión de la radiación, y no como una ley fundamental. Con el curso del tiempo se puso en claro que, por lo contrario, se estaba en presencia de un fenómeno universal y fundamental.

Si ahora usamos la ecuación (1.7) para calcular la energía media de los osciladores, se obtiene, en vez de (1.5), que

$$\overline{E} = \frac{E_1}{e^{E_1/kT} - 1}. \tag{1.8}$$

Sustituyendo en la ecuación (1.4) resulta (compárese con la ecuación 1.6):

$$\rho(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{E_1}{e^{E_1/kT} - 1}. \tag{1.9}$$

Es posible especificar E_1 como función de ω recurriendo a la ley de Wien de la termodinámica clásica. Esta ley establece que la densidad espectral de equilibrio depende de ω y de T según la fórmula general

$$\rho(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T), \tag{1.10}$$

en donde f es una función universal que no puede ser determinada con argumentos clásicos. Comparando, vemos que para que la ecuación (1.9) satisfaga esta ley, se

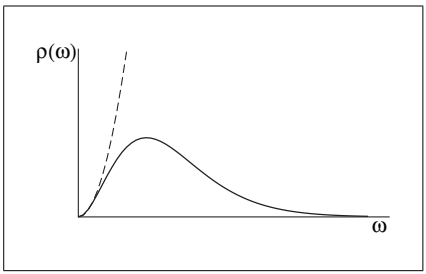

Figura 1.2. *Densidad espectral de la radiación de cuerpo negro. La línea continua se refiere a los datos experimentales y la punteada, a la fórmula de Rayleigh-Jeans.*

requiere que E_1 sea proporcional a la frecuencia ω del oscilador. Planck escribió este resultado en la forma (usamos notación moderna, sin embargo)

$$E_1 = \hbar\omega, \tag{1.11}$$

en donde $\hbar$ es una constante por determinar, con dimensiones de acción. Las ecuaciones (1.9) y (1.11) permiten determinar la función desconocida f; combinándolas obtenemos la famosa *distribución de Planck:*

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{1.12}$$

Este resultado resuelve el problema,[3] pues por un lado está libre de la catástrofe ultravioleta y conduce a la ley de Stefan-Boltzmann, ecuación (1.1):

$$u(T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T)\, d\omega = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4, \tag{1.13}$$

y por otro lado proporciona una expresión teórica correcta para a en términos de constantes fundamentales, pues al compararla con la ecuación (1.1) se sigue que

$$a = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3}. \tag{1.14}$$

Planck utilizó este resultado en sentido inverso, para derivar de él el valor numérico de $\hbar$ una vez conocido el valor empírico de a, y obtuvo $\hbar = 1.05 \times 10^{-27}\,\mathrm{erg}\cdot\mathrm{seg}$; con este valor de $\hbar$, la ecuación (1.12) reproduce precisamente la curva experimental mostrada en la figura 1.2. Esta teoría permitió a Planck obtener además una serie de resultados colaterales, entre ellos una determinación del valor numérico de la carga del electrón, resultado que convenció a Rutherford de la validez de la teoría.

Supóngase ahora que en la ecuación (1.12) hacemos tender el parámetro $\hbar$ a cero, manteniendo fijas la temperatura y la frecuencia; como el exponente tiende

[3] En realidad, a principios del siglo XX se contaba también con la llamada *distribución de Wien,*

$$\rho_W(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT},$$

que, aunque equivocada, da resultados al parecer correctos, y ciertamente excelentes para bajas temperaturas (y altas frecuencias). Sin embargo, Wien no obtuvo su distribución a partir de una teoría fundamental, sino por argumentos de plausibilidad. Hoy es fácil reconocer en ella el límite de bajas temperaturas de la distribución de Planck. La existencia de esta fórmula, no obstante, ayudó considerablemente a los trabajos de Planck y Einstein.

a cero, podemos desarrollar el exponencial en serie de Taylor y quedarnos sólo con los dos primeros términos del desarrollo. Se obtiene

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \cdots b\right) - 1} \simeq \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT,$$

resultado que coincide precisamente con el clásico, ecuación (1.6). En esta forma vemos que la teoría de Planck reproduce correctamente los resultados experimentales con $\hbar \neq 0$, y conduce a los resultados clásicos (erróneos o aproximados) sólo con $\hbar = 0$. Concluimos que la teoría clásica debe ser sustituida por una nueva teoría con $\hbar \neq 0$ (más precisamente, con el valor numérico antes dado). La constante de Planck $\hbar$ cubre toda la física moderna y la determinación de su valor se ha hecho siguiendo muy diversos procedimientos, por lo que hoy se le conoce con un alto grado de precisión. En la física contemporánea tiene un carácter empírico, similar al que poseen a la fecha, por ejemplo, la carga y la masa del electrón, o la constante universal de la gravitación.

Hemos introducido la letra $\hbar$ (que se lee *h-barra*) como símbolo especial para denotar la cantidad $h/2\pi$, en donde h es la constante originalmente introducida por Planck, con valor $6.6249 \times 10^{-27}\,\mathrm{erg} \cdot \mathrm{seg}$. Llamaremos indistintamente constante de Planck a h o a $\hbar$, cuando no exista peligro de confusión; sin embargo, será $\hbar$ la forma usual de esta constante a lo largo del presente texto. Es precisamente la pequeñez de $\hbar$ lo que oculta el fenómeno cuántico tan pronto se sale uno de la escala atómica. Un ejemplo numérico bastará para ilustrar esta observación. Consideremos un oscilador macroscópico, pero pequeño; en concreto, tomemos una masa m de 1 g que oscila con una amplitud a de 1 mm con frecuencia ν de oscilación de 100 Hz; su energía es

$$E = \tfrac{1}{2} m\omega^2 a^2 = \tfrac{1}{2} \times 1.0 \times (2\pi \times 10^2)^2 \times 10^{-2}\,\mathrm{erg} = 2\pi^2 \times 10^2\,\mathrm{erg} \simeq 2\,000\,\mathrm{erg}.$$

Si escribimos esta energía en la forma de Planck $E = n\hbar\omega$, verificamos que n adquiere un valor inmenso:

$$n = \frac{E}{\hbar\omega} = \frac{2 \times 10^3}{1.05 \times 10^{-27} \times 2\pi \times 10^2} \simeq 3 \times 10^{27}.$$

Supóngase que estamos en condiciones de medir cambios en la energía de una parte en 10^6; podremos entonces registrar cambios en n no menores que los dados por $|\Delta n|/n = |\Delta E|/E = 10^{-6}$, es decir

$$|\Delta n| = 3 \times 10^{21}.$$

Está claro que en estas condiciones es imposible descubrir variaciones en el sistema porque n cambia en algunas unidades y todo cambio en el sistema nos parecerá continuo.

Reduzcamos ahora la masa de la partícula dejando el resto inalterado, hasta que m alcance un valor similar al que corresponde a un electrón, $m \sim 10^{-27}$ g, digamos. La energía se reducirá a 2×10^{-25} ergs, n pasará a tener el valor 3 y cambios mínimos de la energía de este oscilador ($|\Delta n| = 1$) modificarán sustancialmente su comportamiento: el fenómeno cuántico se ha tornado esencial. Fue precisamente

cuando la física experimental alcanzó el nivel atómico que se observó el fenómeno cuántico, y surgieron las contradicciones con las nociones clásicas.

La conclusión de Planck de que los osciladores materiales y del campo pueden intercambiar sólo energía en múltiplos enteros de $\hbar\omega$ implica que, si denotamos ahora con $\mathcal{E}_0$ la energía mínima que puede tener uno de estos osciladores,[4] su energía puede alcanzar cualquiera de los valores $\mathcal{E}_0$, $\mathcal{E}_0 + \hbar\omega$, $\mathcal{E}_0 + 2\hbar\omega$, $\mathcal{E}_0 + 3\hbar\omega$, etc., pero sólo estos valores discretos. En otras palabras, la energía de los osciladores se ha cuantizado. Este sorprendente resultado constituyó el primer espectro discreto de los sistemas cuánticos descubierto por la física y la primera instancia de un fenómeno que encontraremos repetidamente en lo sucesivo. Otra conclusión que el resultado anterior sugiere es que los osciladores de la misma frecuencia comparten todos el mismo espectro, sin importar su naturaleza específica; al menos esto sucede en el caso del cuerpo negro con los osciladores materiales (de las paredes) y los del campo de radiación. Pero plantear de manera explícita esta conclusión requirió aún algunos años de maduración, como veremos en seguida.

1.3. Einstein: La cuantización como fenómeno universal

Planck llegó a la interpretación de sus resultados, en términos de un espectro discreto de energías para los osciladores de las paredes, sólo después de que múltiples fracasos le hicieron desistir de todo intento de explicación en términos de espectros continuos. Forzado a admitir esta solución, insistió en que ella era aplicable sólo al mecanismo que determina la absorción y emisión de radiación por las paredes del cuerpo.

Por su parte, a partir de 1905, Einstein inició un análisis novedoso de los resultados de Planck y les imprimió un carácter diferente y más general. Del estudio de diversas situaciones, Einstein concluyó que los cambios discretos de la energía de los osciladores materiales de Planck se pueden explicar si se considera que el campo de radiación está constituido por parcelas de energía $\hbar\omega$, las cuales son absorbidas o emitidas por los átomos como un todo. Con esto, Einstein adscribió al campo electromagnético una componente discreta, corpuscular, lo que representaba una revisión drástica de la concepción ondulatoria dominante en lo que se refiere a la luz, desde los trabajos de Young y Fresnel de principios del siglo XIX. Muy posteriormente, en 1926, el físico-químico Gilbert N. (Newton) Lewis propuso llamar *fotones* a los cuantos del campo de radiación, nombre que es hoy usual y que emplearemos en adelante.

Einstein llegó a esta conclusión a través del estudio del comportamiento estadístico de un campo de radiación monocromático muy tenue, mostrando que bajo estas condiciones las cosas suceden como si el campo tuviera una estructura discreta, es decir, como si fuera algo similar a un gas diluido, en el cual las moléculas individuales, que son independientes entre sí, son las responsables de las fluctuaciones.[5] Por ejemplo, en su estudio (1909) sobre el movimiento browniano de un espejo

[4] En la física clásica $\mathcal{E}_0 = 0$, pero, como veremos en el capítulo 11, este no es el caso para los osciladores cuánticos.

[5] En los años previos a 1905 Einstein había desarrollado métodos estadísticos para dar fundamentación a la termodinámica fenomenológica. Se considera que con estos trabajos y los un poco anteriores y totalmente independientes de Gibbs quedó fundada la mecánica estadística. Los artículos de Einstein sobre la mecánica estadística pueden leerse en español gracias a una traducción de A. Baracca y R. Rechtman, publicada en *Rev. Mex. Fís.* **31**, 165 (1985).

suspendido en un campo de radiación de fondo, concluye que[6] "esta forma de ver el problema muestra en forma drástica y directa que debe adscribirse un tipo de realidad inmediata a los cuantos de Planck; que la radiación debe, consecuentemente, poseer cierta estructura molecular en la energía, lo que, naturalmente, contradice la teoría de Maxwell".

Con la convicción de que $\hbar\omega$ representa la energía de cada fotón, Einstein reinterpreta los resultados de Planck diciendo que la causa del comportamiento discreto de la energía intercambiada por los osciladores de Planck hay que buscarla no en los osciladores mismos, sino en el campo de radiación, aceptando que cada oscilador absorbe o emite, en un acto elemental de interacción con el campo, un número entero n de fotones, es decir, intercambia la energía $n\hbar\omega$. En esta forma, el resultado de Planck deja de ser *ad hoc* para transformarse en la consecuencia natural de las propiedades discretas del campo de radiación, o sea, en una manifestación de su organización en fotones.

Con el progreso de su trabajo, Einstein pudo demostrar que la distribución de Planck es consistente *sólo* con la hipótesis de que si un átomo emite la energía $\hbar\omega$, entonces se transfiere *siempre* a él un momento de valor $\hbar\omega/c$ en la dirección opuesta a la de propagación. Esto significa que el fotón emitido tiene una dirección bien definida, pues está claro que si la radiación emitida tuviera la estructura de una onda esférica, el momento de retroceso sería nulo. Einstein concluye:

> Si sobre la molécula actúan varios haces direccionales de radiación [lo que hoy llamamos fotones], entonces siempre sucede que sólo uno de ellos participa en un proceso elemental de irradiación; este haz es el que determina la dirección del momento transferido a la molécula. Si la molécula pierde energía en la cantidad $h\nu$ sin excitación externa mediante emisión en la forma de radiación, entonces también este proceso es direccional. Radiación saliente en la forma de ondas esféricas no existe. Durante el proceso elemental de pérdida radiativa, la molécula sufre un retroceso de magnitud $h\nu/c$ en una dirección que es determinada por el "azar", de acuerdo con el estado actual de la teoría.

Y agrega que "estas propiedades de los procesos elementales [. . .] hacen que la formulación de una teoría cuántica de la radiación sea inevitable". Más adelante se demostró que estos cuantos del campo de radiación tienen también momento angular (estado de polarización) definido, de magnitud $\hbar$ y siempre paralelo o antiparalelo a la dirección de propagación (esto corresponde al espín del fotón).

Es fácil convencerse de que un fotón con energía $h\nu$ posee un momento de valor $h\nu/c$; en efecto, si aplicamos la conocida fórmula relativista que relaciona el momento y la energía *de una partícula,* $E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$, al caso del fotón, cuya masa es nula, se obtiene

$$E = h\nu = cp, \tag{1.15}$$

de donde es inmediato el resultado mencionado. Como el momento está concentrado en la dirección de propagación, como acabamos de ver, podemos reescribir este resultado en forma vectorial:

$$\mathbf{p} = \frac{h\nu}{c}\hat{\mathbf{k}} = \frac{h}{\lambda}\hat{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k}; \tag{1.16}$$

[6] Aunque la concepción analizada data de 1905-1909, la cita está tomada de la autobiografía científica de Einstein contenida en el libro *A. Einstein, Philosopher-Scientist,* editado por P. A. Schilpp, Harper and Row, Nueva York, 1959. En el problema ilustrativo 21.1 se amplía la discusión anterior.

$\lambda = c/\nu$ es la longitud de la onda electromagnética, que se supone se propaga en la dirección $\hat{\mathbf{k}}$; el vector $\mathbf{k} = (2\pi/\lambda)\hat{\mathbf{k}}$ se llama vector de onda y su magnitud $k = 2\pi/\lambda$ es llamada *número de onda*. La fórmula (1.16) está de acuerdo con la teoría electromagnética, que establece que el momento transportado por una onda plana de energía E es $\mathbf{p} = \hat{\mathbf{k}}E/c$, pero fue derivada a partir de la noción de fotón y no de la de onda, que es un ente extenso, no puntual.

Einstein aplicó de inmediato su concepción fotónica de la luz al estudio de varios problemas; en particular, ya en su trabajo inicial de 1905, revisó el problema del *efecto fotoeléctrico* y mostró que con ayuda de la nueva teoría desaparecían viejas y graves dificultades teóricas. Repasaremos la situación brevemente. Durante los trabajos de laboratorio que lo condujeron a demostrar la existencia de las ondas electromagnéticas, Hertz observó en 1887 un nuevo fenómeno que hoy podemos describir diciendo que si la luz incide sobre un metal alcalino, éste emite electrones. El estudio experimental de este fenómeno, llamado *efecto fotoeléctrico,* pronto condujo a resultados paradójicos de acuerdo con los puntos de vista de las teorías clásicas. Por ejemplo, la energía máxima de los electrones emitidos es independiente de la intensidad de la luz incidente, pero depende de su color (de su frecuencia); sin embargo, el número de fotoelectrones liberados depende de la intensidad de la luz que los origina; asimismo, se encontró que para cada material existe una frecuencia característica de la radiación incidente, por debajo de la cual no hay efecto fotoeléctrico, cualquiera que sea la intensidad de la luz que incida sobre el cátodo, etc. Todas estas peculiaridades inexplicables dentro de la física clásica resultan naturales, sin embargo, a partir de la teoría fotónica, según la cual un átomo dado absorberá un fotón de energía $\hbar\omega$ o no absorberá nada; en el primer caso, el electrón atómico que reciba esta energía se escapará, venciendo la atracción del material. Durante este proceso realizará al menos cierto trabajo W contra el material (W es la llamada función de trabajo del metal), por lo que el electrón será emitido con una energía máxima dada por

$$\tfrac{1}{2}mv^2 = \hbar\omega - W, \tag{1.17}$$

que, como vemos, es independiente de la intensidad de la luz, pero depende de su frecuencia. Además, podemos esperar que el número de electrones emitidos sea proporcional al número de fotones disponibles, es decir, que crezca con la intensidad de la luz incidente. Por último, de (1.17) se sigue inmediatamente que el efecto sólo se presenta para frecuencias mayores que ω_c, en donde

$$\omega_c = \frac{W}{\hbar}.$$

Millikan realizó entre los años 1914 y 1916 experimentos posteriores muy finos, que permitieron confirmar la validez de la teoría y demostrar que la constante que entra en estas fórmulas coincide precisamente con la constante de Planck. Años más tarde, la teoría fotónica encontró una confirmación experimental nueva e independiente con el efecto Compton, fenómeno que fue descubierto experimentalmente y explicado en forma teórica por el físico estadounidense A. H. Compton (1921–1923). La teoría de este importante efecto se analiza con algún detalle en la sección 1.6, para quienes estén interesados en ella; aquí sólo repasaremos los puntos esenciales.

Según la teoría clásica, la frecuencia de un haz electromagnético dispersado por un electrón libre no cambia (despreciando el efecto Doppler, según se explica en la

sección 1.6). Sin embargo, empleando rayos γ emitidos por molibdeno y dispersados por grafito, Compton observó que en realidad el haz dispersado posee una frecuencia ω menor que la frecuencia ω_0 del haz incidente y que la diferencia $\omega_0 - \omega$ depende del ángulo de dispersión. La teoría fotónica ofrece una explicación inmediata de este hecho, pues si consideramos cada acto de dispersión como una colisión elástica entre un electrón en reposo y un corpúsculo con velocidad c y energía $\hbar\omega_0$ (el fotón), este último cederá parte de su energía al electrón durante la colisión, por lo que saldrá con energía $E = \hbar\omega < E_0$; luego $\omega < \omega_0$. A partir de estas consideraciones, las leyes relativistas de la conservación de energía y del momento permiten derivar la fórmula de Compton para el cambio de la longitud de onda de un haz dispersado por el ángulo θ:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{2h}{mc}\,\mathrm{sen}^2\,\frac{\theta}{2}.$$

Compton pudo demostrar que esta fórmula explica satisfactoriamente los resultados observados; en la actualidad se consideran estos trabajos como la confirmación definitiva de la teoría fotónica de la luz. En palabras del propio Compton (1923): "El soporte experimental de la teoría muestra en forma muy convincente que el cuanto de radiación porta consigo tanto momento dirigido como energía". De particular interés fue el hecho de que el efecto Compton confirmaba la validez de las leyes de conservación del momento y la energía durante los sucesos individuales (atómicos) de interacción radiación-materia.

1.3.1. El calor específico de los sólidos

Einstein se ocupó asimismo del problema de la cuantización de los osciladores materiales propuesto por Planck y adoptó una actitud radical también en este punto. En concreto, en 1907 publicó otro de sus famosos trabajos, en el cual argumentaba que no es físicamente razonable suponer que los fenómenos de cuantización se manifiesten *sólo* en procesos de transferencia de energía. Deberíamos esperar, por lo contrario, que otros osciladores, como pueden ser los usados en la teoría del calor, tuvieran un comportamiento similar al observado en el caso del cuerpo negro. De ser esto cierto, arguyó Einstein, deberían existir otras áreas de la teoría del calor en las que se den contradicciones con el experimento, solubles en términos de la hipótesis de Planck. Einstein encontró una instancia de esta situación en la teoría de los calores específicos, observación que podemos resumir de la siguiente manera. El calor específico (a volumen constante) de un sólido es una constante, según la teoría clásica (ésta es la llamada *ley de Dulong-Petit,*) pues de la equipartición de la energía entre los osciladores se sigue que $c_V = \left(\partial\overline{E}/\partial T\right)_V \sim \partial\left(kT\right)/\partial T = \text{const.}$ Sin embargo, ya para 1900 había síntomas —gracias a los trabajos de Nernst, Behn y otros investigadores— de que en realidad el calor específico de los sólidos tiende a cero cuando la temperatura absoluta va a cero. La contradicción se resuelve si se adopta el punto de vista propuesto por Einstein; en efecto, despreciando las interacciones interatómicas y representando cada átomo del sólido como un oscilador de frecuencia común ν, los N átomos que constituyen un mol del sólido contienen la energía media

$$\overline{E} = \frac{3Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

según se sigue de las ecuaciones (1.8) y (1.11) aplicadas a los $3N$ grados de libertad del sólido. Por lo tanto, el calor específico a volumen constante es

$$c_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}, \tag{1.18}$$

en donde $R = kN$ es la constante de los gases. Esta fórmula predice los resultados clásicos para temperaturas grandes (respecto a la llamada *temperatura de Debye,* característica del material y que, para la mayoría de los sólidos, es del orden de 200 K),

$$c_V = 3R = \text{const.}, \quad (T \to \infty),$$

pero muestra que c_V se va a cero con T,

$$c_V = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-h\nu/kT}, \quad (T \to 0).$$

Igual que antes, si tomamos $h = 0$, se regresa al resultado clásico ($c_V = 3R$); por lo tanto, sólo $h \neq 0$ resuelve el problema.

En el curso de pocos años quedó claro que la fórmula (1.18) predice correctamente el comportamiento de c_V con la temperatura; la descripción más detallada a muy bajas temperaturas fue desarrollada posteriormente por Debye, Born y von Kármán, etc., usando para ello elaboraciones del modelo einsteiniano. En esta forma quedó demostrada la validez de la hipótesis según la cual debemos considerar el fenómeno cuántico como una propiedad universal del comportamiento de la materia y no algo limitado a los procesos de transferencia de energía. De paso, señalemos que se considera que con este trabajo de Einstein se inició la teoría cuántica del estado sólido.[7]

1.4. La mecánica cuántica primitiva

Por un lado, los estudios sobre la radiación térmica de los cuerpos y los resultados alcanzados por Planck y Einstein en el terreno de la cuantización, por el otro, los estudios de los espectroscopistas sobre la radiación electromagnética atómica y los de Thomson, Rutherford, etc., sobre la estructura atómica, crearon las condiciones necesarias para que surgiera la primera teoría cuántica de la estructura de la materia: el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno (1913), con el que nace la llamada *mecánica cuántica primitiva.* Esta teoría implicaba abandonar la física clásica —manifiestamente incapaz de explicar la estructura atómica— para aceptar una nueva mecánica. El paso dado por Bohr en el estudio del átomo hidrogenoide representa una ruptura con los principios de la física clásica no menos trascendente que las producidas previamente por Planck y Einstein, pues para resolver las dificultades de principio que el estudio del átomo más simple presentaba, fue necesario cambiar radicalmente el esquema conceptual prevaleciente en la física teórica de la época.

El problema que inicialmente inquietaba a Niels Bohr era el de construir un modelo del átomo; con el desarrollo de sus propios trabajos, Bohr fijó su atención

[7] Una excelente introducción a las ideas cuánticas iniciales de Planck y Einstein se puede consultar en el libro de Leopoldo García-Colín, *La naturaleza estadística de la teoría de los cuantos,* UAM-I, México, 1987.

en un segundo problema, estrechamente vinculado al anterior: la estructura de los espectros atómicos de absorción y emisión. Vamos a revisar someramente la situación prevaleciente en torno a estos dos problemas alrededor de 1912.

Establecida por J. J. Thomson a fines del siglo XIX la existencia del electrón como elemento constituyente del átomo, surgió en forma natural la cuestión sobre la estructura del átomo mismo. La primera idea que viene a la mente al respecto es que el sistema debe ser estático, pues la electrodinámica predice que cualquier carga acelerada radia, emitiendo cada segundo una energía media W dada por la fórmula de Larmor:

$$W = \frac{2e^2}{3c^3}\overline{\ddot{\mathbf{r}}^2}\,, \tag{1.19}$$

donde e representa la carga del electrón y la barra indica el promedio temporal. Con base en esto, el propio Thomson propuso (1903) visualizar el átomo como una distribución uniforme de carga positiva que llena todo el volumen atómico (de radio del orden de 10^{-8} cm), con los electrones (puntuales) en equilibrio en su interior; al romperse el equilibrio por una excitación externa, los electrones oscilarían y radiarían. Por ejemplo, el electrón único de un átomo de H estaría en el centro del núcleo, donde el campo eléctrico es nulo, etc. Sin embargo, experimentos posteriores de dispersión de partículas cargadas por átomos mostraron la invalidez de este modelo.[8] En efecto, los experimentos de dispersión de partículas α por hojas metálicas delgadas realizados en el laboratorio de Thomson en Cambridge (por sus entonces estudiantes Geiger y Marsden, 1910) y por Rutherford en Manchester (1911) mostraron que podía observarse un número relativamente alto de partículas dispersadas a grandes ángulos ($\sim$150°). El modelo de Thomson explica cada uno de estos eventos sólo como producto de dispersiones múltiples sucesivas, pues la distribución espacial de la carga atómica en el volumen relativamente grande del átomo implica que el campo eléctrico es débil en todo punto y puede producir dispersiones no mayores de 2-3° cada vez. La probabilidad de que un gran número (cien, digamos) de eventos sucesivos de dispersión aleatoria sumen sus efectos para producir grandes ángulos de dispersión es tan extremadamente pequeña que no puede explicar los resultados experimentales.

Esta observación condujo a Rutherford a proponer el modelo planetario del átomo, con la carga positiva concentrada en una región central del átomo muy pequeña, portadora de prácticamente toda la masa atómica (el núcleo) y electrones orbitales en número suficiente para asegurar la neutralidad eléctrica del sistema. Partículas positivas que se acercan mucho al núcleo son violentamente repelidas por el intenso campo central y casi puntual, lo que explica la aparición frecuente de grandes ángulos de dispersión producidos por un solo evento, como se muestra en la figura 1.3.[9] Con ayuda de este modelo, Rutherford finalmente pudo predecir correctamente la fracción de partículas dispersadas dentro del ángulo sólido $d\Omega$, es

[8] Más en general, el modelo de Thomson mostró varias incompatibilidades con el experimento; por ejemplo, la estructura del espectro de radiación que predice este modelo tampoco corresponde a la observada.

[9] La frase "dispersión a grandes ángulos" corresponde a ángulos que pueden aproximarse a 180° en el sistema centro de masa, pero que son menores que 90° en el sistema de laboratorio para partículas de masas similares. Los detalles se explican en la sección 20.1, en relación con la ecuación (20.1).

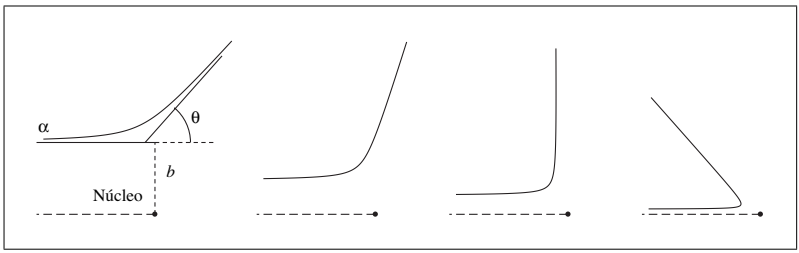

Figura 1.3. *Dispersión de una partícula α por un núcleo atómico. Conforme menor es el parámetro de impacto b, mayor es el ángulo de dispersión θ. Para una colisión frontal $(b = 0)$ la partícula regresa por la dirección de incidencia $(\theta = \pi)$.*

decir, calcular la distribución angular de las partículas dispersadas.[10] Estos resultados representaron el fin del modelo de Thomson y otros alternativos propuestos por diversos investigadores, pero introdujeron una nueva dificultad: el problema de la estabilidad del átomo, pues por contener cargas aceleradas el sistema debería radiar hasta que se produjera el colapso de los electrones sobre el núcleo.

Bohr —quien en 1911 se incorporó por algunos meses al grupo de Rutherford después de una permanencia mayor con Thomson— intuyó que la salida de esta dificultad debería buscarse en la teoría cuántica de Planck y Einstein, pues tales teorías implicaban ya una violación de la electrodinámica clásica y bien podrían ser consistentes con la idea de un electrón acelerado no radiante. Una segunda dificultad del modelo de Rutherford, el hecho de que no asigna ningún tamaño al átomo, pues según la mecánica clásica las órbitas electrónicas pueden tener cualquier radio, sugirió a Bohr la idea de que debería existir un principio *adicional* que permitiera fijar la escala. Un análisis dimensional muestra que con $\hbar, e$ y m puede construirse una longitud elemental de valor apropiado al átomo ($\hbar^2/me^2 \approx 10^{-9}\,\mathrm{cm}$), lo que no puede hacerse con sólo e y m, hecho que reafirmó en Bohr la sospecha de que $\hbar$ desempeña un papel central en la teoría del átomo.

La forma específica respecto a cómo incorporar la teoría de los cuantos al modelo planetario de Rutherford le fue sugerida a Bohr por un análisis de las características de los espectros atómicos, como dijimos. En el siglo XIX la espectroscopia atómica se encontraba ya en un alto estado de desarrollo y se conocían con cierto detalle los espectros visibles de absorción y emisión de muchos elementos (espectros que están constituidos por series de líneas características). Sin embargo, no se tenía ninguna idea respecto al origen de tales espectros. Incluso, el modelo clásico de Rutherford fallaba también en este sentido, pues como la velocidad angular del electrón depende de su energía E, según la fórmula

$$\omega = \frac{2}{e_0 e'}\sqrt{\frac{2|E|^3}{m}} \tag{1.20}$$

[10] Más adelante (sección 20.2) tendremos la oportunidad de estudiar este problema con métodos cuánticos. Como veremos, la fórmula que Rutherford derivó empleando métodos clásicos coincide precisamente con la correspondiente versión cuántica, hecho accidental pero afortunado, que seguramente facilitó el desarrollo de la teoría cuántica.

(e_0 es el valor absoluto de la carga del electrón, e' la carga del núcleo) y según esta teoría E puede tomar cualquier valor y la frecuencia emitida debería tener un espectro continuo, en vez del discreto observado.

En 1885, J. J. Balmer —un profesor de enseñanza elemental de Basilea aficionado a la numerología— demostró que las cuatro líneas visibles del espectro de emisión del H tienen una longitud de onda λ dada por la expresión

$$\lambda = a\frac{n^2}{n^2-4},$$

donde $a = 3645.6\times10^{-7}$ cm y n toma los valores numéricos 3, 4, 5 y 6. Más adelante, Balmer mostró que esta misma fórmula daba correctamente las otras ocho líneas de esta serie —hoy llamada de Balmer— posteriormente descubiertas. Además, fue capaz de predecir con precisión —a partir de estudios puramente numerológicos— las propiedades características de la serie.

Pocos años después el espectroscopista sueco J. R. Rydberg demostró que todas las series conocidas de espectros de emisión podían obtenerse de una fórmula simple, que incluye la de Balmer, si en vez de la longitud de onda se emplea el *número de onda* $k = 2\pi/\lambda$.[11] La fórmula que propuso es, tomando en cuenta modificaciones posteriores,

$$k = 2\pi R\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \tag{1.21}$$

en donde R es una constante universal, empírica, hoy llamada *constante de Rydberg,* con valor de $109\,737.3\,\mathrm{cm}^{-1}$. Aquí n_1 y n_2 son enteros positivos y n_1 define la serie en cuestión, mientras que $n_2 > n_1$ define la línea de la serie; la serie de Balmer corresponde a $n_1 = 2$. La fórmula (1.21) incorpora el principio combinatorio de Ritz (1908), que establece que la frecuencia de cada línea espectral ($\omega = kc$) de cualquier elemento puede expresarse como la diferencia de dos términos espectrales, cada uno de los cuales contiene un número entero. La ley empírica (1.21) no encuentra justificación teórica en ningún modelo clásico, pero fue la clave que inspiró a Bohr el principio requerido.

Usando como base las observaciones anteriores, Bohr propuso en 1913 un modelo atómico cuántico, adicionando al modelo de Rutherford los siguientes postulados:

I. El átomo posee órbitas estacionarias —es decir, los electrones que se mueven en ellas no radían— que corresponden a valores discretos de energía. Sólo ocurren cambios en la energía del sistema debidos a transiciones entre dos de estas órbitas.
II. La radiación absorbida o emitida por el átomo durante una transición entre dos estados estacionarios de energía E' y E'' es monocromática y su frecuencia ω está dada por la fórmula (para $E' > E''$):

$$E' - E'' = \hbar\omega. \tag{1.22}$$

Bohr enunció el primer postulado en forma más precisa, aunque ella fue evolucionando con el desarrollo de su propio trabajo. Aquí nos limitaremos a exponer la

[11] Como $v\lambda = c$, el número de onda no es sino la frecuencia angular dividida entre la velocidad de la luz, $k = 2\pi/\lambda = \omega/c$ (cf. con la ecuación (1.16)).

teoría en sus rasgos generales, dejando los detalles para la sección 1.7, donde se estudia una de las variantes posteriores más conocidas del modelo de Bohr, construida en términos de los invariantes adiabáticos introducidos por Ehrenfest. Si suponemos que el Postulado I es tal que la energía E_n de un estado estacionario tiene la forma $E_n = E_0/n^2$, entonces el Postulado II explicaría de inmediato el principio de Ritz y la fórmula de Rydberg, ecuación (1.21). Bohr escogió una forma del Postulado I que garantizara esto y el resultado fue sorprendente: la energía de ionización, el radio del átomo, las frecuencias del espectro de emisión, etc., resultaron de inmediato los correctos. Para ilustrar el punto, adoptemos para el Postulado I la forma que inicialmente le diera Bohr, que simplifica mucho las cosas. En concreto, postulando que E_n es de la forma

$$E_n = -\tfrac{1}{2} n\hbar\omega, \tag{1.23a}$$

de la ecuación (1.20) y de $a = e_0 e'/2E_n$ (a representa el semieje mayor de la órbita elíptica) se sigue que

$$E_n = -\frac{m e_0^2 e'^2}{2\hbar^2 n^2} \tag{1.23b}$$

y que

$$a = \frac{\hbar^2}{m e_0 e'} n^2. \tag{1.23c}$$

De aquí y de (1.21), con $\omega = ck$, Bohr pudo *calcular* el valor de la constante de Rydberg del H (con $e' = e_0 = -e$),

$$R = \frac{m e^4}{2c\hbar^3}. \tag{1.24}$$

El resultado que da esta fórmula coincide excelentemente con el valor empírico. Armado con su teoría, Bohr pudo extraer toda una gama de conclusiones adicionales. Por ejemplo, dedujo la existencia de una serie del H en el infrarrojo, que corresponde a $n_1 = 3$ ($n_2 = 4, 5, 6, \ldots$), anticipada por Ritz y observada en 1908 por Paschen, y predijo otra en el ultravioleta, que corresponde a $n_1 = 1$ ($n_2 = 2, 3, 4, \ldots$), observada al año siguiente por Lyman. Las series para $n_1 = 4$ y 5 fueron observadas en 1922 y 1924, respectivamente. Además, la teoría de Bohr halló convincente soporte experimental con la interpretación hecha por el propio Bohr de una serie altamente irregular, descubierta desde 1896 por Pickering en la luz de una estrella, como debida al He,[12] interpretación cuya validez fue verificada ese mismo año (1913). La confirmación experimental directa de la existencia de niveles atómicos estacionarios y discretos, como postula la teoría de Bohr, fue dada por los famosos trabajos de J. Franck y G. Hertz (1914-1919). Bombardeando átomos (por ejemplo, de vapor de Hg) con electrones, estos investigadores encontraron que tan pronto como la energía de colisión excedía ciertos valores muy bien definidos, aparecían nuevas líneas de emisión. La interpretación cuántica de este fenómeno es directa: si las colisiones entre los electrones y los átomos del vapor son suficientemente energéticas, pueden inducir transiciones entre niveles, con lo que excitan el átomo; al desexcitarse, el átomo emite la energía absorbida en forma de luz. Con este método fue posible determinar directamente los niveles atómicos de muchos elementos y verificar en términos generales la validez de la hipótesis de Bohr.

[12] Este punto se estudia con más detalle en la sección 13.4, relativa al átomo hidrogenoide.

El modelo de Bohr, pese a sus grandes éxitos,[13] mostró poseer también grandes limitaciones, pues se trata de una teoría semiclásica, construida específicamente para el átomo de H.; no permite el cálculo de la intensidad de las líneas espectrales, ni su extensión a sistemas más complicados, ni siquiera al He; es aplicable sólo a sistemas periódicos, etc. Ella ponía en claro, en resumen, que quedaba aún por construirse una nueva mecánica de los sistemas atómicos, la cual debería incorporar en forma esencial el aspecto cuántico, a la vez que generalizar y explicar los postulados de Bohr.

*1.5. Apéndice: Teoría del cuerpo negro

En esta sección ampliaremos algunos aspectos básicos de la teoría de la radiación del cuerpo negro; esencialmente, se fundamentan las relaciones clásicas (1.4) y (1.5), de las cuales se sigue inmediatamente la ley de Rayleigh-Jeans, ecuación (1.6) (válida sólo para frecuencias bajas o temperaturas altas), para posteriormente derivar la distribución correcta a la Planck.

Basado en la Segunda Ley de la Termodinámica, Kirchhoff demostró que la densidad espectral de la radiación en equilibrio de un cuerpo negro es una función universal de la temperatura y la frecuencia, o sea, es independiente de la naturaleza de las paredes de la cavidad y de otros elementos circunstanciales, como dimensiones, forma, color, etc. Este resultado nos permite sustituir las paredes por su modelo más simple, es decir, un conjunto de osciladores armónicos independientes unidimensionales. Como cada oscilador radia al vibrar, sobre él actúa una fuerza de radiación (la llamada *reacción de radiación;*)[14] tomando en cuenta esta fuerza, la ecuación de movimiento de uno de los osciladores de frecuencia ω es

$$\ddot{x} + \omega^2 x - \frac{2e^2}{3mc^3}\dddot{x} = \frac{e}{m}\mathcal{E}_x; \tag{1.25}$$

$\mathcal{E}_x$ es la componente x del campo de radiación en la cavidad, que tomamos como función del tiempo solamente.[15] Resolviendo la ecuación (1.25) por el método de transformadas de Fourier, obtenemos

$$\tilde{x}(\omega') = \frac{e}{m}\frac{\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2 + i2e^2\omega'^3/3mc^3},$$

en donde $\tilde{f}(\omega')$ representa la transformada de Fourier de la función $f(t)$; por ejemplo,

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{x}(\omega')e^{i\omega' t}\, d\omega'.$$

[13] Por ejemplo, el texto de Sommerfeld, *Atomic Structure and Spectral Lines,* basado en la teoría de Bohr, se convirtió en la biblia de la época en su campo, hasta el advenimiento de la teoría cuántica contemporánea.

[14] Véase por ejemplo *Teoría clásica de campos,* de L. Landau y E. M. Lifshitz, p. 268.

[15] Ésta es la llamada *aproximación de onda larga.* Dicha aproximación se justifica por el hecho de que a las frecuencias de interés (por ejemplo, las de la luz visible), la longitud de onda de la radiación es 10^2-10^3 veces mayor que el radio atómico, por lo que dentro del volumen ocupado por el átomo el campo $\mathcal{E}_x$ puede considerarse prácticamente independiente de la posición.

De aquí se sigue, en particular, que la energía del oscilador promediada sobre un periodo es:[16]

$$\overline{E}^t = \overline{T+V}^t = \overline{2T}^t = m\overline{\dot{x}^2(t)}^t = \frac{e^2}{m}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega'^2|\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega')|^2}{(\omega^2-\omega'^2)^2+(2e^2\omega'^3/3mc^3)^2}\,d\omega'. \tag{1.26a}$$

Es fácil calcular un valor aproximado para esta expresión, notando que el integrando tiene un máximo muy agudo para las frecuencias cercanas a ω; esto nos permite reemplazar ω' dentro de la integral por ω, excepto donde aparezca la diferencia $\xi = \omega - \omega'$, y extender la integración sobre ξ a todo el intervalo $(-\infty, \infty)$. Haciéndolo se obtiene que la energía media del oscilador es aproximadamente

$$\overline{E}^t \simeq \frac{e^2}{4m}|\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega)|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi^2+(e^2\omega^2/3mc^3)^2} = \frac{3\pi c^3}{4\omega^2}|\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega)|^2. \tag{1.26b}$$

Por otro lado, la densidad media de la energía electromagnética en la cavidad está dada por

$$u = \frac{1}{4\pi}\overline{\mathcal{E}^2}^t = \frac{1}{4\pi}\overline{(\mathcal{E}_x^2+\mathcal{E}_y^2+\mathcal{E}_z^2)}^t = \frac{3}{4\pi}\overline{\mathcal{E}_x^2}^t = \frac{3}{4\pi}\int_0^{\infty}|\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega)|^2\,d\omega = \int_0^{\infty}\rho(\omega)\,d\omega;$$

la penúltima igualdad se obtiene por sustitución directa, mientras que la última se sigue de la ecuación (1.2). De esta última igualdad se obtiene:

$$\rho(\omega) = \frac{3}{4\pi}|\tilde{\mathcal{E}}_x(\omega)|^2. \tag{1.27}$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (1.26*b*,) obtenemos la relación buscada entre la energía media de un oscilador de frecuencia ω y la densidad espectral de equilibrio a temperatura T:

$$\rho(\omega,T) = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\overline{E(\omega,T)}^t. \tag{1.28}$$

Esta *fórmula de Planck* es un resultado importante, que usaremos en repetidas ocasiones. Vemos que la densidad espectral está dada por la energía media del oscilador de frecuencia ω multiplicada por ω^2/π^2c^3; este factor multiplicado por $d\omega$ representa el número de osciladores (es decir, de modos del campo) por unidad de volumen contenidos en el intervalo de frecuencia $(\omega, \omega+d\omega)$, y se le conoce con el nombre de *densidad de modos* (o *densidad de estados* en su versión cuántica). Pese a su simplicidad, a este factor le tocó desempeñar un papel importante en el desarrollo de la teoría cuántica, pues aprender a determinarlo en el caso de sistemas cuánticos requirió mucho tiempo.[17] En la sección 5.2 lo estudiamos con

[16] Algunas de las manipulaciones empleadas en esta derivación no son del todo elementales. Las matemáticas necesarias se revisan en la sección 4.3.

[17] La densidad de modos de oscilación de un medio elástico fue determinada desde 1878 por Lord Rayleigh en su libro *The Theory of Sound*. Como su cálculo supone el intercambio continuo de energía (como también se supuso en el texto), su aplicación al caso cuántico es al menos dudosa. De aquí la preocupación de Einstein por buscar un camino alternativo, libre de dificultades de principio, que condujera a la distribución de Planck.

detenimiento, pero debe quedar en claro que la densidad de estados proporcional a ω^2 es característica de los procesos *ondulatorios* (cualesquiera que sea su naturaleza) confinados en volúmenes finitos. La ecuación (1.28) revela que la energía media de los osciladores $\overline{E(\omega,T)}^{\,t}$ posee precisamente la misma universalidad que se atribuye a la distribución de equilibrio $\rho(\omega,T)$.

Pasamos ahora a calcular la energía media $\overline{E}$ de los osciladores utilizando la mecánica estadística clásica. Según esta teoría, el número medio de microsistemas con energía E de un macrosistema en equilibrio termodinámico a temperatura T está dado por la distribución de Maxwell-Boltzmann y es

$$N(E) = N_0 e^{-\beta E}, \tag{1.29}$$

en donde N_0 no depende ni de la energía ni de la temperatura; β es la temperatura inversa, $\beta = 1/kT$, con k la constante de Boltzmann. La energía media de las partículas se obtiene a partir de esta distribución y es

$$\overline{E} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\beta E}\, dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E}\, dE} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \int_0^\infty e^{-\beta E}\, dE = \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \beta = \frac{1}{\beta},$$

es decir, hay equipartición entre los osciladores (compárese con la ecuación (1.15)):

$$\overline{E} = kT. \tag{1.30}$$

En un sistema compuesto por un gran número de partículas independientes como el estudiado aquí, podemos esperar que una vez que se ha establecido el equilibrio termodinámico, la energía media por partícula que se obtiene al promediar sobre un gran número de ellas sea igual al promedio temporal de la energía de una cualquiera de ellas (ésta es la forma intuitiva del llamado principio ergódico). Suponiendo que éste es el caso, escribimos

$$\overline{E}^{\,t} = \overline{E}. \tag{1.31}$$

Basta ahora combinar las ecuaciones (1.28), (1.30) y (1.31) para obtener la ley de Rayleigh-Jeans, ecuación (1.6),

$$\rho(\omega,T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \tag{1.32}$$

que, como hemos visto, no sólo no explica los datos experimentales (véase la figura 1.2), sino que conduce a la catástrofe ultravioleta ($u = \int_0^\infty \rho(\omega,T)\, d\omega$ resulta infinita).

Repetimos ahora el cálculo, pero introduciendo el postulado de Planck, en el sentido de que sólo se admiten osciladores que intercambian energía $E = nE_1$, múltiplo entero de una energía básica E_1. Si éste es el caso, la energía media, dada por una expresión análoga a la usada anteriormente, pero con las integrales sustituidas por sumas sobre el índice discreto, es

$$\overline{E} = \frac{\sum_{n=0}^\infty n E_1 e^{-\beta E_1 n}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-\beta E_1 n}}. \tag{1.33a}$$

Para calcular el valor de esta expresión introducimos momentáneamente la variable $x = e^{-\beta E_1}$. Al derivar la fórmula $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = (1-x)^{-1}$, obtenemos

$$\frac{d}{dx}\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{x}\sum_{n=0}^{\infty} nx^n = (1-x)^{-2},$$

lo que nos permite escribir

$$\overline{E} = E_1 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nx^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = E_1 \frac{x}{1-x} = \frac{E_1}{\frac{1}{x}-1} = \frac{E_1}{e^{\beta E_1}-1}. \tag{1.33b}$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (1.28) y usando nuevamente el principio ergódico, ecuación (1.31), obtenemos la ecuación (1.9). Si ahora apelamos a la ley de Wien, ecuación (1.10), vemos que la energía básica E_1 de los osciladores está dada por (1.11), es decir

$$E_1 = \hbar\omega, \tag{1.34}$$

en donde $\hbar$ es una constante universal que la teoría no puede determinar en esta etapa. La expresión a la que hemos llegado finalmente es la ley de Planck, ecuación (1.12), como era de esperarse. Introduciendo la ecuación (1.34) en la (1.33b), obtenemos que el valor para la energía media de los osciladores de Planck es

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}. \tag{1.35}$$

A diferencia de la expresión clásica, ecuación (1.5), la energía media del oscilador cuántico depende de la frecuencia del oscilador y no sólo de su temperatura; en otras palabras, en la teoría cuántica el principio de equipartición de la energía entre todos los modos normales pierde validez y sólo se recupera como una aproximación para altas temperaturas o bajas frecuencias, es decir, para ω/T pequeño.

*1.6. Apéndice: Teoría del efecto Compton

Supóngase que se hacen incidir rayos X con energía del orden de 20 keV sobre un metal alcalino (los átomos de los metales alcalinos poseen un electrón externo muy poco ligado al núcleo, que puede considerarse como esencialmente libre). De acuerdo con la teoría clásica, el campo eléctrico de la onda electromagnética incidente ejercerá una fuerza sobre el electrón, imprimiéndole un movimiento vibratorio de la misma frecuencia de los rayos X; esta oscilación forzada hace que el electrón radíe con frecuencia igual a la de la vibración. Como resultado los rayos X emitidos tienen la misma frecuencia que los incidentes.

En el análisis anterior no hemos considerado un efecto importante. Cuando los electrones absorben la energía E del campo, absorben también un momento de valor E/c en la dirección de la onda incidente; este momento hace que los electrones se desplacen conforme vibran, por lo que la frecuencia de los rayos X que "observan" se reduce debido al efecto Doppler. A medida que el momento absorbido se acumula, el efecto Doppler aumenta y los electrones tenderán a radiar con frecuencias que decrecen paulatinamente.

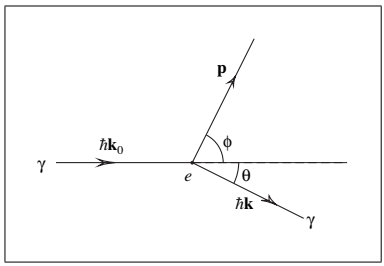

Figura 1.4. *Diagrama esquemático de una colisión elástica entre un fotón y un electrón en reposo (efecto Compton).*

Estas predicciones de la teoría clásica no se ven confirmadas por el experimento. Lo que se observa es que los rayos X dispersados en una dirección dada tienen una frecuencia ω menor que la de los rayos X incidentes y que depende de la dirección de la dispersión; en ningún caso se observa un espectro continuo de frecuencias independiente de la dirección.

Para entender los resultados experimentales, basta suponer que el proceso de dispersión de los rayos X por los electrones no es gradual y continuo según describe la teoría clásica, sino instantáneo y discreto. Esta posibilidad sugiere tratar cada acto elemental de dispersión como una colisión elástica entre dos corpúsculos, el electrón y el fotón. Para llevar adelante este programa, Compton postuló que durante la colisión deben satisfacerse las leyes relativistas de conservación de la energía y del momento.

En la figura 1.4 se muestra esquemáticamente la colisión del fotón de momento $\hbar\mathbf{k}_0$, sobre el electrón libre y en reposo, el cual absorbe energía y sale con momento $\mathbf{p}$ en la dirección ϕ; el fotón, ahora con energía E y momento $\hbar\mathbf{k}$, sale en la dirección θ. En estas condiciones, las ecuaciones de conservación son

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 + E_0 &= \hbar\omega + E, \\ \hbar\mathbf{k}_0 + \mathbf{p}_0 &= \hbar\mathbf{k} + \mathbf{p}. \end{aligned}$$

Para el electrón inicialmente en reposo, $E_0 = m_0c^2$ y $\mathbf{p}_0 = 0$; el electrón en movimiento con momento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ tiene la energía $E = mc^2$, con masa dada por $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2} \equiv m_0\gamma$. Sustituyendo, el sistema anterior se reescribe como

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 - \hbar\omega &= mc^2 - m_0c^2, \\ \hbar\mathbf{k}_0 - \hbar\mathbf{k} &= m\mathbf{v}. \end{aligned}$$

Un punto importante es que *un* electrón en reposo no puede absorber *toda* la radiación incidente. Esto se comprueba fácilmente notando que, si tal fuera el caso, el sistema anterior de ecuaciones se reduciría a

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= m_0\gamma c^2 - m_0c^2, \\ \hbar k_0 &= m_0\gamma v, \end{aligned}$$

en donde se tomó en cuenta que en este caso $\mathbf{k}_0$ y $\mathbf{v}$ son colineales. Poniendo $\hbar\omega_0/c = \hbar k_0$ y combinando ambas ecuaciones, obtenemos

$$\hbar\omega_0 = m_0c\gamma v = m_0c^2\left(\gamma - 1\right),$$

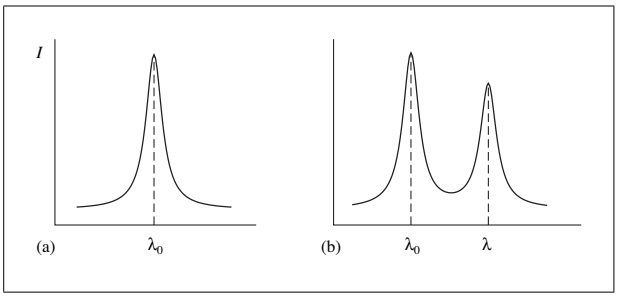

Figura 1.5. *Efecto Compton. En* (a) *se muestra la distribución espectral de la radiación incidente, mientras que* (b) *corresponde a la dispersada en una cierta dirección. El primer máximo corresponde a la dispersión Thomson clásica por electrones ligados, mientras que el segundo se debe a la dispersión Compton por electrones libres.*

es decir,

$$\gamma \frac{v}{c} = \gamma - 1.$$

Al combinar esta condición con la definición de γ se sigue que la única solución posible es $v = 0$, pero esto conduce al resultado absurdo $\omega_0 = 0$. Luego, en todos los casos se absorbe sólo parte de la energía incidente y el resto se dispersa, dando lugar al efecto Compton.

Regresando al sistema inicial de ecuaciones, al elevar al cuadrado se obtiene

$$\begin{aligned} \omega_0^2 + \omega^2 - 2\omega_0\omega &= (m - m_0)^2 c^4/\hbar^2, \\ k_0^2 + k^2 - 2k_0 k\cos\theta &= m^2 v^2/\hbar^2. \end{aligned}$$

Si en la segunda expresión eliminamos k mediante la fórmula $\omega = kc$ y restamos el resultado de la primera, queda después de algunas transformaciones simples:

$$\omega_0\omega(1 - \cos\theta) = \frac{c^4}{2\hbar^2}\left[\frac{m^2v^2}{c^2} - (m - m_0)^2\right] = \frac{m_0c^2}{\hbar}(\omega_0 - \omega).$$

Sustituyendo $\omega = 2\pi c/\lambda$ y dividiendo el resultado entre $\omega_0\omega$, obtenemos la siguiente expresión para el cambio en la longitud de onda del fotón dispersado,

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{m_0c}(1 - \cos\theta) = 2\lambda_C \operatorname{sen}^2\frac{\theta}{2}. \tag{1.36}$$

La cantidad

$$\lambda_C = \frac{2\pi\hbar}{m_0c} = \frac{h}{m_0c} \tag{1.37}$$

es un importante parámetro característico de cada partícula y se le conoce como *longitud de onda de Compton*. Para el electrón vale 2.4×10^{-10} cm.

A partir de la ecuación (1.36) vemos que la longitud de onda de la radiación dispersada es mayor que la de la radiación incidente y que esta diferencia se incrementa conforme crece el ángulo de dispersión. Supóngase ahora que la radiación incidente tiene una distribución espectral como la mostrada en la figura 1.5*a*. Como el material dispersor posee un gran número de electrones atómicos fuertemente ligados y que oscilan alrededor de su posición de equilibrio, habrá una componente dispersada que no cambia su longitud de onda; esta radiación primaria es correctamente descrita por la física clásica (es la llamada *dispersión Thomson*) y corresponde al primer máximo de intensidad en la gráfica de la figura 1.5*b*. Sin

embargo, los electrones débilmente ligados producirán la *dispersión Compton* y darán lugar a la aparición de un máximo secundario centrado en la longitud de onda $\lambda > \lambda_0$, como se muestra en la misma figura. La separación entre estos dos máximos depende del ángulo en que se mide la radiación dispersada.

Como la longitud de onda de Compton de las partículas elementales es relativamente pequeña, la dispersión Compton se observa sólo a longitudes de onda relativamente pequeñas, es decir rayos X y γ. Por ejemplo, para luz en el espectro visible podemos tomar $\lambda \sim 10^{-5}$ cm y resulta que

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda_C}{\lambda} \sim 10^{-5},$$

mientras que para rayos X con $\lambda \sim 10^{-9}$ cm resulta

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim \frac{\lambda_C}{\lambda} \sim 10^{-1}.$$

El efecto Compton es fácilmente observable en este segundo caso, pero no en el primero.

*1.7. Apéndice: Reglas de cuantización

Considérese un sistema de N partículas; su comportamiento dinámico se describe en la mecánica clásica mediante las $3N$ coordenadas generalizadas $q_1, q_2, \ldots, q_{3N}$ y sus $3N$ momentos canónicos conjugados $p_1, p_2, \ldots, p_{3N}$. Las leyes de movimiento son las ecuaciones de Hamilton,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

en donde el hamiltoniano H del sistema es la energía total expresada como función de las variables q_i y p_i y, en su caso, del tiempo.[18] Para sistemas separables (también llamados integrables) con movimientos periódicos es conveniente introducir las llamadas variables de acción J_i definidas como

$$J_i = \oint p_i \, dq_i, \tag{1.38}$$

en donde la integración se realiza sobre un periodo completo (de oscilación o de rotación, según sea el caso); la coordenada generalizada conjugada a J_i es la variable de ángulo θ_i que satisface la ecuación canónica

$$\nu_i \equiv \dot{\theta}_i = \frac{\partial H}{\partial J_i}; \tag{1.39}$$

ν_i es la frecuencia asociada al movimiento periódico de q_i. A las variables J_i se les conoce también como *invariantes adiabáticos,* pues si el sistema físico se sujeta a

[18] En ocasiones sucede que el hamiltoniano no coincide con la energía total; no tomaremos en cuenta tales situaciones aquí.

cambios muy lentos (adiabáticos) de sus parámetros (longitudes, cargas eléctricas, etc.), estas cantidades permanecen constantes.[19]

El postulado de cuantización de Bohr, en la forma que le dieron W. Wilson (1915) y A. Sommerfeld (1916), consiste en proponer que cada uno de los invariantes adiabáticos tiene como valor numérico un múltiplo entero de la constante de Planck h:

$$J_i = hn_i = 2\pi\hbar n_i, \tag{1.40}$$

en donde el número cuántico n_i puede ser cualquiera de los valores $n_i = 1, 2, 3, \ldots$ (en problemas clásicos el valor numérico de estas integrales es arbitrario). El postulado de cuantización propuesto por Bohr corresponde al caso particular de la regla de Wilson y Sommerfeld para el momento angular del electrón orbital.

Como ilustración, aplicaremos este método de cuantización al átomo hidrogenoide con Z protones en su núcleo (y un único electrón orbital). Denotaremos con m la masa reducida del sistema y e_0 la carga del protón; introduciendo un sistema polar de coordenadas en el plano de la órbita el hamiltoniano del sistema resulta:

$$H = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\phi^2}{2mr^2} - \frac{Ze_0^2}{r}. \tag{1.41}$$

Las ecuaciones de Hamilton se pueden escribir como dos ecuaciones de movimiento para los momentos radial y angular,

$$\dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{p_\phi^2}{mr^3} - \frac{Ze_0^2}{r^2}, \qquad \dot{p}_\phi = -\frac{\partial H}{\partial \phi} = 0, \tag{1.42}$$

y dos relaciones entre velocidades y momentos generalizados,

$$p_r = m\dot{r} = m\frac{\partial H}{\partial p_r}, \qquad p_\phi = mr^2\dot{\phi} = mr^2\frac{\partial H}{\partial p_\phi}. \tag{1.43}$$

Al integrar la segunda de las ecuaciones (1.42) obtenemos la ley de conservación del momento angular,

$$p_\phi = mr^2\dot{\phi} = \text{const.}$$

A partir de este momento nos restringiremos al caso de órbitas circulares para simplicidad de la exposición (ver el problema 1.13). En este caso $\dot{r} = 0$, por lo que $p_r = 0$ y de la primera de las ecuaciones (1.42) sigue que

$$p_\phi^2 = Ze_0^2 mr. \tag{1.44}$$

Sustituyendo en la expresión para el hamiltoniano, éste se reduce a

$$H = -\frac{Ze_0^2}{2r}. \tag{1.45}$$

Todos los resultados anteriores son clásicos; para hacer contacto con los métodos de cuantización, los reexpresamos en términos de los invariantes adiabáticos. Como en

[19] Véase por ejemplo L. Landau y E. M. Lifshitz, *Mecánica,* sección 49. Un análisis más amplio puede verse en el libro de V. Arnold, *Méthodes mathématiques de la Mécanique Classique* (MIR, Moscú, 1976), sección 52, o en J. V. José y E. J. Saletan, *Classical Dynamics. A Contemporary Approach* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998), sección 6.4.

el presente problema hay sólo un grado de libertad periódico, hay un solo invariante adiabático, que es

$$J_\phi = \oint p_\phi \, d\phi = 2\pi p_\phi. \tag{1.46}$$

Expresamos en términos de J_ϕ el radio de la órbita, la frecuencia angular y la energía (es decir, el valor numérico del hamiltoniano); se obtiene

$$r = J_\phi^2/4\pi^2 Z m e_0^2; \tag{1.47}$$

$$\dot{\phi} = 8\pi^3 Z^2 m e_0^4/J_\phi^3; \tag{1.48}$$

$$H = -2\pi^2 Z^2 m e_0^4/J_\phi^2 \tag{1.49}$$

Para cuantizar estos resultados clásicos aplicamos la regla de Wilson-Sommerfeld, es decir, requerimos que J_ϕ pueda tomar sólo los valores

$$J_\phi = 2\pi\hbar n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{1.50}$$

Con esto obtenemos para los niveles de energía del átomo:

$$E_n = -\frac{Z^2 e_0^4 m}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{1.51}$$

y para el correspondiente radio atómico:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{Z e_0^2 m}\, n^2. \tag{1.52}$$

Finalmente, el espectro de emisión del átomo lo obtenemos aplicando el Postulado II de Bohr,

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = \frac{Z^2 e_0^4 m}{2\hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{1.53}$$

Estas expresiones corresponden a las fórmulas (1.23) y (1.24) de la teoría de Bohr y reproducen la ley empírica de Rydberg, ecuación (1.21). En otras palabras, el modelo predice correctamente el comportamiento cuántico del átomo de hidrógeno y el valor de la constante de Rydberg, justificándose así el postulado de cuantización. Nótese que es precisamente el hecho de asignar valores predeterminados a las variables de acción (ecuación (1.40)) lo que permite que la teoría esté en condiciones de fijar un tamaño a las órbitas electrónicas. En la teoría clásica esto es imposible, porque las integrales de acción pueden tomar cualquier valor.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 1.1. *Utilice las reglas de cuantización de Wilson-Sommerfeld para calcular los niveles de energía y el espectro de emisión de una partícula de masa m que se mueve dentro de una caja de lado a y que choca elásticamente con las paredes; considere el problema unidimensional.*

Solución. Como se ve en la figura 1.6, la integral de acción para el movimiento de la partícula dentro de la caja es

$$J = \oint p_x \, dx = p \oint dx = 2ap.$$

Por otro lado, de las reglas de cuantización se sigue que debemos escribir

$$J = 2\pi\hbar n.$$

Igualando ambas expresiones y despejando se obtiene para el momento:

$$p = \frac{\pi\hbar}{a}\, n, \tag{1}$$

y para la energía de la partícula resulta:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2. \tag{2}$$

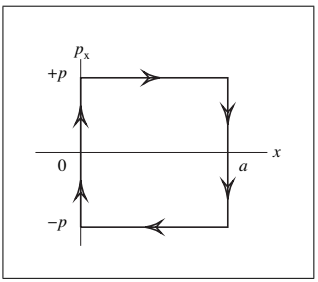

Figura 1.6.

Según la versión clásica, la partícula podría moverse con cualquier velocidad, por lo que los espectros de momento y de energía serían continuos. Vemos que la solución cuántica genera espectros discretos para ambas variables.[20] El espectro de emisión también es discreto, con frecuencias

$$\omega_{n_1 n_2} = \frac{\pi^2\hbar}{2ma^2}(n_1^2 - n_2^2), \quad n_1 > n_2.$$

En el caso de grandes números cuánticos, podemos escribir la siguiente expresión aproximada, obtenida haciendo $n_1^2 - n_2^2 = (n_1 + n_2)(n_1 - n_2) \simeq 2n\Delta n$,

$$\omega_{n,\Delta n} \approx \frac{\pi^2\hbar}{ma^2} n\Delta n = \frac{\pi p}{ma}\Delta n,$$

en donde Δn puede tener cualquier valor entero > 0, siempre y cuando sea pequeña respecto de n. Para comparar con la frecuencia clásica que caracteriza al movimiento periódico dentro de la caja, notamos que el periodo fundamental de este movimiento es $T = 2a/v$, en donde $v = p/m$; luego se sigue que

$$\omega_c \equiv \frac{2\pi}{T} = \frac{\pi v}{a} = \frac{\pi p}{ma}.$$

Por lo tanto, las frecuencias de emisión son las armónicas de ω_c,

$$\omega_{n,\Delta n} = \omega_c \Delta n. \tag{3}$$

Problema ilustrativo 1.2. *Haga lo mismo que en el caso anterior, pero para un oscilador armónico unidimensional.*

Solución. El hamiltoniano, con valor numérico igual a la energía, es

$$H = E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2.$$

Al dividir entre E, obtenemos la ecuación de una elipse (ver la figura 1.7),

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{p_x^2}{b^2} = 1, \quad \text{donde} \quad a = \frac{1}{\omega_0}\sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad b = \sqrt{2mE}.$$

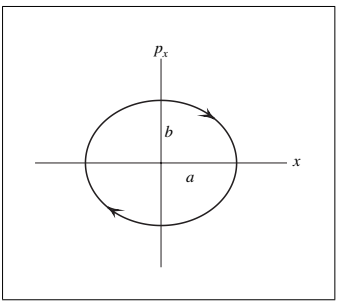

Figura 1.7.

[20] Este problema se resuelve con métodos modernos en la sección 3.4, con los que habremos de recuperar los resultados anteriores.

Si aplicamos las reglas de cuantización obtenemos que

$$J = \oint p_x \, dx = \pi ab = \frac{2\pi E}{\omega_0} = 2\pi\hbar n.$$

Al despejar, para los posibles valores de la energía se obtiene

$$E = n\hbar\omega_0. \qquad (1)$$

Este resultado coincide precisamente con la hipótesis de Planck (ecuaciones (1.7) y (1.11)). El espectro de radiación es

$$\omega_{\Delta n} = \omega_0 \Delta n.$$

Vemos que, igual que en el caso anterior, sólo si tomamos $\Delta n = 1$ el espectro de emisión cuántico se reduce al clásico (en la teoría clásica, un oscilador *armónico* cargado sólo emite radiación de frecuencia igual a la de vibración). En el capítulo 11 tendremos oportunidad de revisar estos resultados.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 1.3. *Igual que el anterior, pero para un rotor rígido constreñido a rotar uniformemente alrededor de un eje fijo.*

Solución. Llamando ϕ al ángulo instantáneo en el plano de rotación tendremos para el momento angular

$$p_\phi = I\dot{\phi},$$

en donde I es el momento de inercia del rotor, y para la energía

$$E = \frac{p_\phi^2}{2I}.$$

Poniendo

$$J = \oint p_\phi \, d\phi = 2\pi p_\phi = 2\pi I\dot{\phi} = 2\pi\hbar n,$$

resulta que

$$p_\phi = n\hbar, \qquad (1)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} n^2. \qquad (2)$$

Para el espectro de emisión se obtiene

$$\omega_{n_1 n_2} = \frac{\hbar}{2I}\left(n_1^2 - n_2^2\right), \quad n_1 > n_2.$$

Para números cuánticos muy altos pero con $\Delta n \ll n$ queda

$$\omega_{\Delta n} \simeq \frac{\hbar n}{I}\Delta n = \sqrt{\frac{2E}{I}}\Delta n.$$

El factor que multiplica a Δn es la frecuencia clásica de rotación del rotor:

$$\omega_c \equiv \dot{\phi} = \frac{p_\phi}{I} = \frac{\sqrt{2IE}}{I} = \sqrt{\frac{2E}{I}}. \qquad (3a)$$

Al sustituir, obtenemos una vez más la relación:

$$\omega_{\Delta n} = \omega_c \Delta n, \qquad (3b)$$

que muestra que sólo en el caso $\Delta n = 1$ coinciden la frecuencia (fundamental) de emisión cuántica y la frecuencia clásica de rotación.

Problemas

1. 1. Obtenga las expresiones límite de la distribución de Planck para pequeñas y grandes frecuencias, a temperatura fija. ¿Cuál es la forma de la función $f(\omega/T)$ que aparece en la ley de Wien (ecuación (1.10)) para altas frecuencias y por qué no puede determinarse en términos clásicos? Discuta sus resultados.

1. 2. Obtenga la ley de Stefan-Boltzmann $u = \text{const.} \times T^4$ a partir de la distribución de Planck.

1. 3. Muestre que la ley de Planck predice que la densidad espectral de la radiación de cuerpo negro tiene un máximo para cada temperatura, que ocurre a la longitud de onda

$$\lambda_m = \frac{2\pi c\hbar}{4.965}\frac{1}{k_B T}.$$

Calcule ν_m y explique por qué $\nu_m \neq c/\lambda_m$. Esta fórmula —conocida como *ley de desplazamiento de Wien*— muestra que, al elevarse la temperatura del cuerpo negro, el máximo de intensidad de la radiación se desplaza hacia las longitudes de onda cortas.

1. 4. Construya una gráfica de la energía media de los osciladores de Planck *versus* la frecuencia y úsela para mostrar que el postulado de Planck $E_n = n\hbar\omega$ introduce un corte en el espacio de las frecuencias. Determine esta frecuencia de corte. Este resultado muestra que el postulado mencionado impide que se exciten modos de frecuencia arbitrariamente alta a una temperatura dada.

1. 5. Hay pruebas de que el universo contiene radiación de cuerpo negro correspondiente a una temperatura de equilibrio cercana a 3 K. Calcule la energía de un cuanto de luz de longitud de onda λ_m (problema 1.3) a esta temperatura, y a 300 K (temperatura ambiente).

1. 6. Calcule la energía de un cuanto de luz visible de longitud de onda de 6 000 Å. Calcule el número de cuantos de esta longitud de onda que emite por segundo una fuente luminosa de 100 watts.

1. 7. Luz ultravioleta de longitud de onda $\lambda = 3\,500$ Å incide sobre una superficie de potasio. Se observa que la energía máxima de los fotoelectrones emitidos es de 1.6 eV. Calcule la función de trabajo del potasio, despreciando correcciones térmicas.

1. 8. Un fotón de 100 MeV choca con un protón en reposo. Calcule la pérdida máxima de energía del fotón.

1. 9. Un fotón de 100 MeV choca con un electrón en reposo y es dispersado a 45° respecto de la dirección de incidencia. Calcule la energía de cada partícula después de la colisión y determine la dirección de salida del electrón.

1. 10. Un núcleo de nitrógeno ($M \simeq 14m_p$) emite un fotón de 6.2 MeV. Determine la energía de retroceso del núcleo.

1. 11. Demuestre que según la física clásica una carga libre puede dispersar un fotón, pero no absorberlo.

1. 12. Suponiendo aplicables (en lo concerniente a) las leyes clásicas, calcule la potencia radiada por un electrón que se mueve en una órbita circular de Bohr, caracterizada por el número cuántico n.

1. 13. Estudie las órbitas elípticas en el modelo de Bohr.

1. 14. Utilice las reglas de cuantización de Wilson-Sommerfeld para determinar los niveles de energía y el espectro de emisión de una partícula que se mueve en el potencial

$$V(r) = V_0 \left(\frac{r}{a}\right)^k,$$

con $k \gg 1$, suponiendo que es posible restringirse al estudio de órbitas circulares. Trace una gráfica representativa de este potencial y compare sus resultados con los del problema ilustrativo 1.1. *Observación:* El teorema de Bertrand (1873) de la mecánica clásica establece que las únicas fuerzas centrales que pueden dar lugar a órbitas acotadas, *todas* ellas cerradas para los problemas clásicos, son las proporcionales a r (ley de Hooke) o a r^{-2} (ley de la gravitación). Por lo tanto, para k arbitraria en el correspondiente problema clásico ligado, genéricamente las órbitas son abiertas y resulta artificioso aplicar las reglas de cuantización. Sin embargo, todos estos problemas centrales sí poseen órbitas *circulares*. (Un análisis elemental de estos tópicos puede verse en Goldstein (1980), capítulo 3. Para un tratamiento más moderno véase *Classical Dynamics. A Contemporary Approach,* de J. V. José y E. J. Saletan (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).)

1. 15. Suponga que la fuerza de interacción entre un electrón y un protón fuera inversamente proporcional a $r^{3/2}$. Usando las reglas de cuantización de Wilson y Sommerfeld, determine cuál sería en tal caso el espectro energético del átomo.

Problemas adicionales

1. 1. Determine la densidad y la energía media de los fotones del campo electromagnético de fondo de 2.7 K del universo.

1. 2. La energía electromagnética media solar que incide sobre la superficie terrestre por unidad de área y de tiempo es de aproximadamente $340\,\mathrm{W/m^2}$ ($= 0.488\,\mathrm{cal/cm^2 \cdot min}$). ¿A qué temperatura tendría que estar la Tierra, considerada como un cuerpo negro, para que emitiera esta cantidad de energía?

1. 3. Tomando al Sol como un cuerpo negro a 5 700 K, determine la fracción de su masa que emite anualmente como radiación electromagnética.

1. 4. Un fotón de 6 MeV genera un par electrón-positrón en la cercanía de un núcleo pesado en reposo. Suponiendo que las dos partículas se reparten por igual la energía disponible y que la energía de retroceso del núcleo es la mínima posible, determine la energía cinética y la velocidad de las partículas del par.

1. 5. Los rayos X se pueden producir frenando bruscamente sobre una superficie metálica electrones acelerados por un potencial ajustable V (todo en un vacío, naturalmente); éste es el fenómeno de *radiación de frenado* o *Bremsstrahlung*. Determine la frecuencia máxima y la mínima longitud de onda de la radiación X así producida.

1. 6. Determine en unidades del SI y en unidades atómicas ($e = m = \hbar = 1$) los valores que el modelo de Bohr arroja para las siguientes cantidades para el estado base del átomo de hidrógeno: radio de la órbita, velocidad lineal, momento lineal, velocidad angular, momento angular, aceleración, fuerza, energía total.

1. 7. Considere un "átomo de Bohr" formado por un protón y un electrón, pero ligados por su interacción gravitatoria. Determine el tamaño y la energía de amarre de este sistema.

1. 8. Calcule la corrección a la fórmula $\hbar\omega = |E_i - E_f|$ debida al retroceso del átomo durante la absorción o emisión de la radiación.

1. 9. El deuterio es un isótopo del hidrógeno cuyo núcleo consta de un protón y un neutrón fuertemente ligados, con peso atómico 2 (las masas del protón y del neutrón son prácticamente iguales). Determine: *a)* la constante de Rydberg para el deuterio en términos de la del hidrógeno; *b)* la relación de las longitudes de onda del espectro del deuterio a las de las correspondientes transiciones del hidrógeno.

1. 10. El muón es una partícula (un *leptón*) muy similar al electrón, pero con masa 207 veces mayor. En condiciones apropiadas se pueden formar átomos muónicos, en los que

un electrón orbital queda sustituido por un muón. Como el muón es inestable, con vida media de aproximadamente $2.2\,\mu$s, estos átomos son inestables; sin embargo, pese a su breve vida, la pequeñez de la órbita más interna (debido a la gran masa del muón) permite probar los efectos del tamaño y la estructura del núcleo atómico, lo que hace que estos sean sistemas muy útiles. Determine el radio y la energía de las posibles órbitas muónicas, respecto de las correspondientes cantidades para el hidrógeno. Estimando el radio nuclear como $R = R_0 Z^{1/3}$, con $R_0 \approx 2\,\text{fm}$ ($1\,\text{fm}$ (fermi) $= 10^{-13}\,\text{cm}$), determine el valor de Z para el cual el radio del átomo muónico se equipara al del propio núcleo.

2. Propiedades estadísticas y ondulatorias del movimiento de las partículas

2.1. Heisenberg, Born y Jordan: La mecánica matricial

Los trabajos de Bohr tuvieron gran resonancia y estimularon en grado sumo las investigaciones atómicas; con el curso del tiempo el desarrollo de estas investigaciones condujo a la mecánica matricial de Heisenberg, Born y Jordan (1925), que fue la primera forma que adoptó la mecánica cuántica moderna. Los problemas que atrajeron predominantemente la atención de los investigadores durante esa época, en lo que concierne a la teoría cuántica, fueron, por un lado, la formulación precisa de las reglas de cuantización, es decir del Postulado I de Bohr —problema al que prestaron atención Bohr, Einstein, Sommerfeld, etc.—, y por el otro, la determinación de la intensidad de las líneas de emisión.

En 1925, Heisenberg abordó el problema de las reglas de cuantización desde un nuevo punto de vista: propuso abandonar definitivamente la descripción clásica implicada, por ejemplo, en el procedimiento usual de cuantizar agregando a las leyes clásicas un postulado de cuantización, para introducir en su lugar ciertas magnitudes cuánticas asociadas a las transiciones atómicas y que satisfacen el requerimiento de corresponder a cantidades observables en principio, para usar su propio lenguaje, hoy común en la teoría cuántica. En este contexto, por "observable" deben entenderse cantidades como la intensidad de una línea de emisión, pero no variables como, por ejemplo, el momento en que el electrón atómico realiza la transición. Para definir los observables y sus relaciones Heisenberg usó como guía, sin embargo, la mecánica clásica y con estos elementos logró construir una nueva teoría, muy abstracta, basada en "representantes" cuánticos de las correspondientes variables clásicas, que poseen propiedades novedosas —por ejemplo, no son conmutativos—. En el curso de pocos meses esta teoría se convirtió, en manos de Max Born y Pascual Jordan (Heisenberg era asistente de Born y Jordan lo era de Courant), a quienes pronto se unió el propio Heisenberg, en la *mecánica cuántica matricial,* es decir, una formulación razonablemente rigurosa y elegante de las ideas de Heisenberg, en la que los representantes de las variables dinámicas son identificados como matrices.[1]

[1] La mecánica matricial se construye a partir de considerar las transiciones entre estados atómicos. Como cada una de estas transiciones involucra dos estados cuánticos (entre los que ellas

Más adelante tendremos oportunidad de establecer contacto, ciertamente elemental, con esta teoría; baste por ahora señalar que se trata ya de la mecánica que se estudiará en este curso, pero vista desde un ángulo característico.

En el presente curso manejaremos un enfoque alternativo del problema, que corresponde a los resultados de una línea de investigación que se desarrolló simultánea, pero independientemente de la anterior, y que tuvo como fuente los trabajos de Louis de Broglie y culminó con la teoría de Erwin Schrödinger propuesta en 1926; se trata de la llamada *mecánica ondulatoria,* es decir, una versión ondulatoria de la mecánica cuántica moderna. La mecánica ondulatoria de de Broglie y de Schrödinger es la misma teoría física que la mecánica matricial, pero formulada desde posiciones un tanto más intuitivas, en términos de una ecuación diferencial lineal. Es conveniente insistir en que se trata de dos versiones diferentes de la misma teoría física, matemáticamente equivalentes —como fue mostrado por el propio Schrödinger en 1926—, y que la preferencia por una versión u otra para la exposición es esencialmente una cuestión metodológica.

La observación que acabamos de hacer sugiere una posibilidad: la de construir una teoría cuántica general que incorpore las versiones específicas de Heisenberg y de Schrödinger como formulaciones particulares. Que esto es posible fue demostrado por P. A. M. Dirac (1925-1926) cuando reformuló la mecánica cuántica en términos algebraicos generales y abstractos —y posteriormente por von Neumann (1932) en términos de vectores en un espacio de Hilbert—, con lo que transformó la teoría en un algoritmo algebraico, forma hoy usual en los cursos avanzados y que tendremos oportunidad de estudiar de manera introductoria más adelante.

2.2. De Broglie: Las ondas asociadas al movimiento corpuscular

Atraído por la teoría corpuscular de la luz de Einstein, el joven físico francés Louis de Broglie inició una serie de trabajos que lo condujeron a pensar en la necesidad de asociar al corpúsculo luminoso un fenómeno periódico, cuya frecuencia coincidiría con la frecuencia de la radiación. La elaboración paulatina de esta idea con base en los principios relativistas lo condujo a intuir una posibilidad radicalmente novedosa: la de asociar a *cada* móvil una onda. La idea parte de la siguiente observación. Usando la relación $\lambda\nu = c$ podemos reescribir las ecuaciones (1.15) y (1.16), aplicadas a un fotón, en la forma

$$\lambda = h/p, \qquad E = h\nu. \tag{2.1}$$

Estas fórmulas relacionan los parámetros ondulatorios del campo electromagnético λ y ν con los parámetros más característicamente mecánicos del fotón p y E, respectivamente. Como estas relaciones no contienen elementos específicos del fotón, surge la posibilidad de considerarlas como fórmulas que describen *en general* las propiedades de una onda asociada al movimiento de un corpúsculo con impulso p y

se realizan) cada uno de los elementos que las describen portan dos índices (o, mejor aún, dos conjuntos de índices), de tal forma que de manera natural pueden arreglarse en matrices. Mucho más importante es el hecho de que las reglas de manipulación de estos elementos, descubiertas por Heisenberg y releídas por Born, coinciden precisamente con las reglas del álgebra de matrices.

energía E. Éste es el postulado que de Broglie formuló desde 1923 y la cantidad $\lambda = h/p$ recibe el nombre de *longitud de onda de de Broglie*.

Es sumamente interesante señalar que simultánea pero independientemente de de Broglie, Einstein llegó por un camino distinto a una conclusión similar. A partir de una idea sugerida por el joven físico indio Satyendra Bose, Einstein inició en 1925 el estudio de las estadísticas cuánticas, el cual aplicó al caso de los gases ideales. Al regresar a su viejo método de las fluctuaciones de la energía encontró que, tal como sucede con el campo de radiación en equilibrio descrito por la ley de Planck, también en este caso existen dos términos, enteramente análogos a los que determinan las fluctuaciones de la radiación electromagnética en la cavidad y que conocía desde 1909. Einstein mostró que uno de estos términos de los que se componen las fluctuaciones tiene sentido discreto (corpuscular), mientras que el otro posee sentido ondulatorio.[2] La presencia del término "corpuscular" es natural en el presente caso por tratarse de moléculas, pero el término "ondulatorio" le sugirió que las moléculas de un gas cuántico manifiestan también propiedades ondulatorias y que, por lo tanto, debería ser posible observar, por ejemplo, fenómenos de interferencia entre haces moleculares.[3] Agrega a continuación que sabía que resultados análogos, asociando un fenómeno ondulatorio al movimiento de corpúsculos cuánticos, habían sido recientemente obtenidos por un joven físico francés (Langevin le había enviado una copia de la tesis de de Broglie).

Armado con estas ideas, de Broglie reinterpretó la condición de cuantización de la integral de fase propuesta por Wilson y Sommerfeld $J = \oint p\,dq = nh$, como la condición para que en la órbita electrónica quepan precisamente un número entero de longitudes de onda. Que éste es el único caso estable se explicaría aduciendo que cualquier otra órbita que inicialmente pudiera existir tendería a desaparecer debido a la interferencia destructiva que ocurriría al superponerse ondas de diversas fases. En otras palabras, de Broglie identifica el postulado de cuantización con la condición de estabilidad de la órbita, dando con ello un nuevo contenido a las ideas de Bohr. Para de Broglie, las ondas asociadas al movimiento corpuscular poseen un carácter físico; así por ejemplo, afirma como respuesta a Perrin durante su examen doctoral, que debería ser posible mostrar la existencia de ondas físicas mediante un experimento de *difracción de electrones*. Poco tiempo después, una serie de trabajos —principalmente los de difracción de electrones por una superficie metálica, realizados en Estados Unidos por C. J. Davisson y L. H. Germer a partir de 1921, y los de difracción de electrones por películas delgadas, dirigidos en Inglaterra por G. P. Thomson (hijo de J. J. Thomson, descubridor del electrón) a partir de 1927— mostraron que, en efecto, hay situaciones en las cuales los electrones se comportan en forma análoga a como lo harían los rayos X, sólo que con longitud de onda h/mv, tal y como lo predice la teoría de de Broglie. Davisson mismo afirmó en un congreso realizado en 1928[4]: "En el curso de los últimos años

[2] Este tema se estudia con cierto detenimiento en el problema ilustrativo 21.1.

[3] Muy recientemente (finales del siglo XX) se logró la realización de experimentos con *condensados de Bose-Einstein* en los que se observa la interferencia predicha entre dos volúmenes pequeños pero macroscópicos de átomos, adecuadamente preparados.

[4] En la sección 2.6 se revisa la teoría elemental de los experimentos de difracción de electrones por superficies metálicas y por películas policristalinas. Su estudio permitirá entender mejor el significado de los temas recién tratados, pero no es estrictamente necesario para la continuidad de la exposición.

hemos concluido que existen circunstancias en las cuales es conveniente, si no es que necesario, considerar los electrones como ondas más que como partículas, y estamos haciendo uso cada vez más frecuente de términos como difracción, reflexión, refracción y dispersión para describir su comportamiento".

Posteriormente se mostró por vía experimental que en efecto el comportamiento ondulatorio lo comparten también haces moleculares de H o He (Estermann, Frisch y Stern (1930-31)), neutrones (Fermi y Marshall (1947)), etc. Hoy se acepta como una propiedad asociada al movimiento de todo corpúsculo, tal y como lo propusiera de Broglie, y se le utiliza incluso en la fabricación de diversos dispositivos tecnológicos. Por ejemplo, en los microscopios electrónicos o protónicos mediante campos eléctricos y magnéticos se maneja a los corpúsculos como un haz de ondas con longitud de onda de de Broglie, la que resulta mucho más pequeña que la de la luz visible y permite lograr amplificaciones con buena resolución del orden de 10^3 veces mayores que con los microscopios ópticos. Un principio análogo se emplea en la construcción de muchos otros dispositivos de la óptica electrónica contemporánea.

Sólo para partículas de escala atómica o subatómica es importante la onda de de Broglie, pues para cuerpos macroscópicos su longitud se hace despreciablemente pequeña. Para adquirir una idea más clara del orden de magnitud de las cantidades involucradas, veamos el caso del electrón. La masa de un electrón es aproximadamente igual a 9.1×10^{-28} g; si un electrón se mueve con una velocidad del orden de un centésimo de la velocidad de la luz, la longitud de onda de de Broglie resulta ser del orden de 10^{-8} cm, que a su vez es del orden de magnitud de la primera órbita de Bohr del H. En cambio, para cuerpos macroscópicos, por pequeños que sean, la longitud de onda de de Broglie resulta ridículamente pequeña comparada incluso con las distancias características de sistemas atómicos o moleculares (véase el problema 2.1) y los efectos ondulatorios asociados al movimiento de estos cuerpos son absolutamente despreciables. En efecto, debemos esperar que sólo cuando las longitudes de onda de de Broglie resulten comparables con o mayores que las dimensiones características del sistema se manifiesten las propiedades ondulatorias de los corpúsculos. Esto nos permite entender por qué quedaron ocultos los fenómenos cuánticos mientras la física no se ocupó directamente del estudio de la materia a escala atómica o molecular.

2.3. Propiedades estadísticas y ondulatorias de los electrones

El éxito de la teoría de de Broglie de las ondas de fase asociadas a los electrones en movimiento, y la proposición de Einstein sobre las propiedades ondulatorias de las moléculas de un gas ideal, inspiraron en el físico alemán Erwin Schrödinger una idea trascendental (1926). Schrödinger propuso que para describir de manera adecuada el comportamiento de los electrones deberíamos partir de una *ecuación de onda* en sustitución de las ecuaciones básicas de la mecánica newtoniana. Esta ecuación, en la que explícitamente se introduce la relación fundamental de de Broglie $\lambda = h/p$, y que recibe el nombre de *ecuación de Schrödinger,* sintetiza el conocimiento sobre el comportamiento de los sistemas atómicos acumulado durante el primer cuarto del siglo XX. Es difícil exagerar la importancia de esta ecuación.

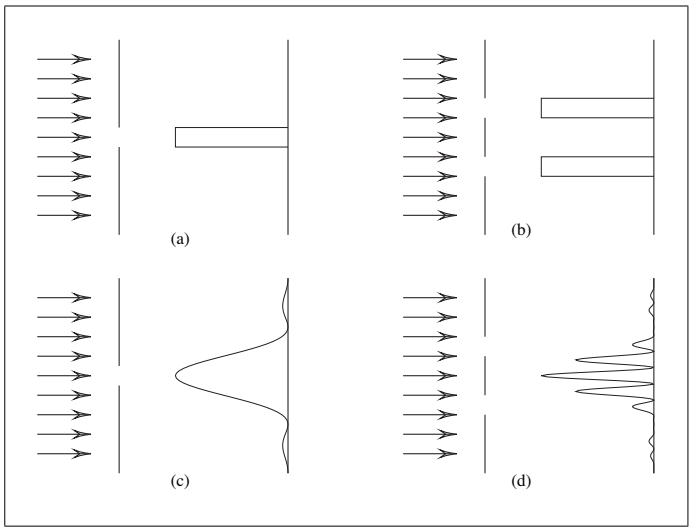

Figura 2.1. *Distribución de las partículas en la pantalla luego de atravesar un obturador con una o varias rendijas;* (a), (b) *corpúsculos macroscópicos (caso clásico, que muestra un comportamiento puramente corpuscular);* (c), (d) *electrones (caso cuántico, que muestra propiedades ondulatorias).*

Antes de seguir adelante, es esencial precisar cómo debemos interpretar el fenómeno ondulatorio asociado al movimiento de corpúsculos, pues sobre este importante aspecto de la teoría han surgido diversos puntos de vista y se han dado las más profundas controversias en torno al significado de la descripción de Schrödinger. Para facilitar el análisis que sigue, a partir de este momento habremos de presentar las ideas con independencia de su contexto histórico, además de que, en aras de la concreción, nos referiremos a electrones, aunque las conclusiones serán aplicables a toda partícula y contexto en que resulte importante la relación de de Broglie.

Hemos dicho que el electrón puede manifestar propiedades ondulatorias (por ejemplo, dando lugar a fenómenos de difracción e interferencia, etc.), aunque está claro que también puede manifestarse como un simple corpúsculo (por ejemplo, en los experimentos con rayos catódicos en que Thomson descubrió el electrón, o en la dispersión Compton, etc.). La pregunta a la que deseamos dar respuesta es: ¿cuándo y cómo es que se manifiestan las propiedades ondulatorias del electrón y cuándo las corpusculares? Con este propósito analizaremos a continuación algunos experimentos simples.

En un primer experimento preparamos un aparato que nos permite lanzar partículas pequeñas (por ejemplo, granos de arena) hacia una pantalla en la que son registradas (por ejemplo, se quedan pegadas). Todas las partículas se envían en la misma dirección con igual velocidad, formando un haz colimado de densidad uniforme, poco denso. Entre el cañón y la pantalla registradora interponemos una placa con una rendija, como se muestra en la figura 2.1*a*. Observamos la mancha de partículas que pasan por la rendija y alcanzan la pantalla. La distribución casi rectangular que se observa se debe a que la placa interpuesta no afecta a

las partículas que pasan por la ranura, excepto las pocas que rozan los bordes. Por esta misma razón, si en vez de una, la placa tuviera varias rendijas cercanas, obtendríamos en la pantalla una proyección prácticamente exacta de cada una de ellas, como se muestra en la figura 2.1*b*. Al tapar o destapar cualquiera de las rendijas, simplemente deja de formarse o reaparece el correspondiente cúmulo de partículas en la pantalla, sin que se afecte el resto de la distribución. Éste es un ejemplo de comportamiento estrictamente corpuscular, descrito correctamente por la mecánica newtoniana.

El segundo experimento consiste en repetir el anterior, pero empleando esta vez electrones y cubriendo la pantalla con un material que los registre (fósforo, película fotográfica, etc.). El resultado es sorprendente; por ejemplo, si utilizamos una sola rendija suficientemente angosta, la curva de distribución de los electrones en la pantalla resulta mucho más suave que en el caso anterior, con un gran máximo central y una serie de máximos secundarios, similar a la mostrada en la figura 2.1*c*. Sucede que si abrimos más rendijas iguales cercanas en la pantalla intermedia, se produce no una sucesión de distribuciones similares a la anterior, desplazadas una con respecto a la otra, sino una distribución mucho más complicada, con una serie de máximos y mínimos muy notables y cuyo número excede en mucho el número de rendijas, como se ilustra en la figura 2.1*d*. Estamos ante uno de esos casos a los que Davisson aludía diciendo que requieren para su definición el uso de conceptos ondulatorios, pues las figuras 2.1*c* y *d* representan asimismo en forma esquemática el resultado que se obtendría empleando luz monocromática (suponiendo un cambio adecuado de escala). En todos los casos, placa y pantalla se encuentran muy alejadas, para garantizar que lo que se observa es dispersión de Fraunhofer.

Vemos que la distribución de electrones en la pantalla coincide con un patrón de difracción análogo al que obtendríamos realizando el tercer experimento con un haz de luz monocromática (es decir, de longitud de onda definida). Al pasar la luz por una sola rendija, la difracción en los bordes produce la dispersión del rayo, lo que genera en la pantalla lejana un patrón de difracción de Fraunhofer, como el mostrado en la figura 2.1*c*. Al abrir varias rendijas, las ondas provenientes de cada una de ellas se superponen en la pantalla, lo que crea un complejo patrón de difracción —análogo al mostrado en la figura 2.1*d*—, debido a que cada onda posee una fase diferente, y se producen zonas alternas de interferencia constructiva y destructiva. Como los corpúsculos (en el sentido de la mecánica clásica) no pueden interferir destructivamente (es imposible disminuir el número de corpúsculos agregando más), el fenómeno observado con electrones no puede explicarse en un lenguaje puramente corpuscular. Debido a esto, se considera que experimentos de este tipo ponen en evidencia, de manera convincente, las propiedades ondulatorias de los electrones.[5]

[5] El experimento que acaba de analizarse fue durante muchos años un experimento conceptual (*Gedankenexperiment*); finalmente fue realizado por el investigador alemán C. Jönsson (*Zeitschrift für Physik* **161** (1961) 454). Cabe recomendar que el estudiante lea este trabajo, ya clásico, y estudie cuidadosamente las ilustraciones que muestran los resultados experimentales usando de una a cinco rendijas. Existe una traducción parcial de este trabajo al inglés, aunque sus ilustraciones son más pobres que las originales (*Am. J. Phys.* **42** (1974) 4). En la actualidad es posible realizar más cómodamente estos experimentos mediante el empleo del microscopio electrónico; una referencia adecuada para la enseñanza es O. Donati, G. F. Missiroli, G. Pozzi, *Am. J. Phys.* **41**(1973) 639; puede verse también G. Matteucci y G. Pozzi, *Am. J. Phys.* **46** (1978)

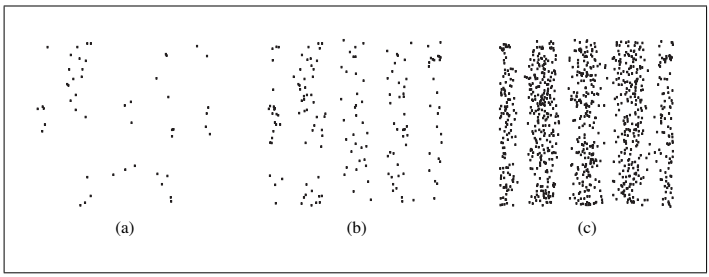

Figura 2.2. *Conforme el número total de electrones que incide sobre la pantalla se va elevando al pasar de la figura* (a) *a la* (c)*, se va definiendo mejor el patrón de difracción y se va ocultando la estructura granular.*

Para entender mejor el significado de estos experimentos, conviene analizarlos con mayor detenimiento. Para ello repetimos el experimento con electrones, pero esta vez reduciremos paulatinamente la intensidad del haz hasta que ocurra que normalmente no haya más de un electrón en vuelo hacia la pantalla. Resulta que a partir de intensidades suficientemente bajas no se observa que más un debilitamiento gradual y general del patrón conforme se reduce la intensidad del haz, sino que aquél (el patrón) empieza a manifestar una estructura granular, asociada al hecho de que cada electrón incidente produce un punto luminoso en la pantalla. Cuando las intensidades son tan bajas que enviamos los electrones uno a uno, los vemos caer erráticamente en la pantalla, aunque lo hacen con mayor frecuencia en las zonas donde el patrón integrado es más brillante. Así pues, el patrón de difracción está constituido por la superposición de puntos luminosos independientes, uno por cada electrón, densamente acumulados en las regiones brillantes y escasos o nulos en las regiones de baja o nula intensidad, como se muestra en la figura 2.2.[6]

La observación atenta muestra que el orden en que aparecen los puntos luminosos que integran el patrón es caótico. Resulta imposible predecir el punto de la pantalla donde caerá un electrón determinado, dada cualquier información disponible, pues varía aleatoriamente de caso a caso, aun cuando todos los electrones sean enviados en condiciones tan iguales y controladas como sea posible. Por lo tanto, concluimos que existe un elemento aleatorio en el comportamiento de cada electrón, que nos impide predecir la trayectoria específica que habrá de seguir, aun cuando conozcamos con toda precisión el aparato, los datos iniciales, etc. Pero, puesto que cada vez que repetimos el mismo experimento con un número suficientemente grande de electrones se reproduce el mismo patrón de difracción,[7] concluimos que

619. Experimentos similares y simultáneos a los de Jönsson fueron realizados independientemente por J. Faget en Tolosa (*Revue d'Optique Théorique et Instrumentale* **40** (1961) 347).

[6] Reproducciones de fotografías de los resultados de estos experimentos, a partir de las cuales se construyó la figura 2.2, pueden verse en P. G. Merli, G. P. Missiroli y G. Pozzi, *Am. J. Phys.***44** (1976) 306, donde se reportan los resultados del año de 1974 mencionados en el texto. Una versión más reciente de experimentos similares se da en A. Tonomura *et al., Am. J. Phys.* **57** (1989) 117. Experimentos de difracción de neutrones por rejillas simples y dobles se discuten en A. Zeilinger *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 1067.

[7] Es indiferente que enviemos los electrones uno a uno durante mucho tiempo o los enviemos en un solo pulso para acortar la duración del experimento, con tal de que la densidad del haz sea suficientemente baja para garantizar que no hay interacción entre ellos.

el comportamiento estadístico de los electrones está completamente determinado por la situación experimental. En otras palabras, *el patrón de difracción es una regularidad estadística* del movimiento de los electrones: aunque cada uno de ellos está sujeto a un movimiento aleatorio y altamente irregular, no todo es caos en su movimiento, pues el conjunto estadístico se comporta en forma predecible.

Podemos resumir las observaciones anteriores en la siguiente forma. Cada electrón está sujeto a un movimiento estocástico, por lo que su trayectoria específica es impredecible; esto hace que electrones idénticamente preparados tengan un comportamiento diferente, que no existan dos electrones dinámicamente "idénticos". Sin embargo, en cada arreglo experimental el comportamiento *estadístico* de un gran número de electrones es perfectamente regular, controlable y predecible (con ayuda de la mecánica cuántica). Este comportamiento estadístico presenta frecuentemente propiedades ondulatorias, que están caracterizadas por la longitud de onda de de Broglie. Por lo tanto, entenderemos que *la ecuación de onda de Schrödinger,* por referirse precisamente a las propiedades ondulatorias del sistema, *describe el comportamiento estadístico de los electrones.* A diferencia de las ecuaciones de la dinámica de las partículas clásicas, las que se refieren a corpúsculos individuales y permiten describir el comportamiento de cada uno de ellos, la ecuación fundamental de la mecánica cuántica, la ecuación de Schrödinger, describe el comportamiento estadístico de un ensemble de electrones y, en consecuencia, es incapaz de permitir el estudio detallado del comportamiento de cualesquiera de los electrones que lo componen.[8]

La interpretación que acabamos de proponer, a la cual nos apegaremos sistemáticamente en este texto, corresponde a la llamada *interpretación de ensemble* o *estadística* de la mecánica cuántica y es diferente de la interpretación más usual u *ortodoxa*. El lector interesado puede familiarizarse con la interpretación ortodoxa de la mecánica cuántica recurriendo a casi cualquiera de los libros de texto en uso corriente. Según esta última interpretación, la función de onda de Schrödinger describe el comportamiento de *un* electrón (*no* de un ensemble), el cual puede manifestarse (según sea el contexto) como corpúsculo o como onda; el elemento aleatorio que hemos detectado en los electrones se interpreta a su vez como prueba de su comportamiento *indeterminista,* lo que conduce a que sólo podemos hacer predicciones probabilísticas sobre su movimiento, etc. Como este punto de vista —por lo demás muy popular— conduce a mayores paradojas físicas y mayores dificultades conceptuales de compleja solución que la interpretación de ensemble, no será utilizado en la presente exposición.[9]

[8] Entenderemos aquí por *ensemble* lo mismo que en la mecánica estadística, es decir, una colección hipotética infinitamente grande de réplicas del sistema físico, cada una de las cuales se encuentra en uno de los posibles estados dinámicos del sistema, consistentes con las condiciones del problema (hamiltoniano, condiciones de frontera, etc.); evidentemente, el estudio del ensemble permite obtener conclusiones sobre el comportamiento estadístico del sistema físico. Un ensemble sólo se puede realizar físicamente en forma aproximada, mediante la ejecución de un gran número de experimentos similares independientes; si este número es suficientemente grande, podemos esperar que los resultados estadísticos experimentales se acerquen mucho a las predicciones obtenidas con ayuda del ensemble teórico.

[9] El lector interesado en profundizar más en el estudio de estas diferencias conceptuales e interpretativas puede consultar la bibliografía que se ofrece en la sección 23.1, en la que se analizan brevemente algunos de los problemas interpretativos de la mecánica cuántica.

Del análisis anterior se sigue que debemos esperar que la descripción del sistema cuántico que haremos con ayuda de la ecuación de Schrödinger resulte incompleta, al menos porque sólo podremos describir con ella el comportamiento estadístico del sistema, pero no nos permitirá, por ejemplo, describir con detalle la trayectoria de uno cualquiera de los electrones del ensemble. Éste es un punto muy importante que deberá tenerse siempre presente. Sin embargo, se considera que la descripción aportada por la ecuación de Schrödinger es *estadísticamente completa,* es decir, es la descripción estadística más completa posible que el conocimiento contemporáneo permite.[10] Una forma alternativa y conveniente de decir lo anterior es la siguiente. La ecuación de onda describe resultados *reproducibles,* pero la trayectoria de *un* electrón no es reproducible. Luego, la ecuación de Schrödinger no describe el comportamiento de un electrón, sino sólo el de un ensemble de electrones similarmente preparados, cuyo comportamiento estadístico es perfectamente reproducible.

Aceptaremos como un hecho empírico que cada electrón tiene un comportamiento estocástico, es decir, que hay probablemente elementos físicos caóticos aún no identificados que escapan de nuestro control y que influyen en el comportamiento detallado de los electrones; pero no vamos a ofrecer ninguna explicación de este fenómeno, porque su naturaleza es aún desconocida, pese a su carácter fundamental. Juzgada desde este punto de vista, la teoría cuántica se manifiesta incompleta y de carácter fenomenológico.[11] Para la descripción que sigue no es importante saber cuál es la razón de la estocasticidad, precisamente por su carácter fenomenológico. La interpretación usual, que *postula* que la teoría es completa, niega con ello que exista causa alguna de tal estocasticidad, insistiendo bien en que se trata de la forma de ser del electrón, es decir, de un fenómeno irreducible a términos más elementales (el electrón se comporta *per se,* aleatoriamente como si gozase de una cierta dosis de libre albedrío); o bien afirmando que tal tipo de cuestiones carecen de sentido, pues implican pensar en el electrón como algo independiente de su observación, etc. Este problema, conocido como el problema del *indeterminismo de la física cuántica,* cae fuera del contenido natural del curso, por lo que sólo incluiremos una breve discusión de él en el capítulo 23. Sin embargo, es importante señalar que es posible tomar una posición diferente y reconocer que estamos en presencia de un fenómeno cuántico esencial cuya existencia la física moderna acepta y de alguna forma incorpora, pero cuyo estudio a fondo ha sido omitido por razones más filosóficas e incluso ideológicas que físicas. Si se admite esta posición, se acepta con ello la existencia de otra causa fundamental de la incompletez de la teoría cuántica actual y la necesidad de ampliar el campo de investigación de la física cuántica hacia el estudio de sus propios fundamentos.[12]

[10] Más adelante (por ejemplo, en los capítulos 8 y 23) se estudiará con mayor detalle el contenido estadístico de la mecánica cuántica y las dificultades que persisten con la interpretación de ensemble.

[11] Más adelante (en los capítulos 9, 11 y 23) tendremos oportunidad de proponer una posible explicación del origen del comportamiento estocástico de los electrones.

[12] Según la interpretación usual de la mecánica cuántica se considera que las propiedades ondulatorias y corpusculares de las partículas cuánticas son mutuamente excluyentes. En la actualidad ya no es posible sostener esta posición, pues se han realizado experimentos (con fotones) que verifican, mediante pequeñas modificaciones en el montaje, que ambos aspectos del comportamiento de la materia se pueden manifestar simultáneamente. El primero de estos experimentos fue realizado por P. Grangier, G. Roger y A. Aspect en 1985. Uno más reciente se describe en Y. Mizobuchi y Y. Ohtaké, *Phys. Lett.* A **168** (1992) 1.

Deben distinguirse con cuidado los elementos de la discusión anterior que corresponden a hechos, a fenómenos que se dan en la naturaleza, y que no están sujetos a debate, de aquellos que se han introducido vía la *interpretación* de lo observado, y que pueden tomar una u otra dirección a voluntad de quien interpreta. Por ejemplo, entre los primeros podemos contar la generación con electrones de patrones similares a los de difracción, la aleatoriedad con que se van trazando los puntos en la pantalla producidos por diferentes electrones, etc. Entre los elementos interpretativos tenemos, por ejemplo, el sentido que le asignamos a la función de onda (describe una partícula o un ensemble), la decisión de si consideramos la aleatoriedad del movimiento de los electrones como irreducible (y concluimos de ahí que la naturaleza *es* acausal) o producto de nuestra ignorancia actual (y concluimos que la acausalidad es aparente y desaparecerá cuando se investiguen adecuadamente las causas hoy desconocidas del comportamiento aleatorio de los electrones), etc. Estos y varios otros son temas fundamentales entorno a los cuales se han generado y sostenido inacabables discusiones desde el nacimiento de la teoría cuántica. Por su naturaleza discursiva y frecuentemente enraizada en las posiciones filosóficas de los autores, no son temas que se estudiarán en general en la presente obra, pero su importancia para un cabal conocimiento y comprensión del mundo físico no debe escapar al lector. Una excepción es el tema de la no localidad cuántica, de mucha actualidad, y que se revisará con cierta atención en las secciones 8.7 y 15.5.

2.4. La ecuación de continuidad

Iniciamos ahora la descripción de resultados de experimentos con electrones como los discutidos en la sección anterior empleando métodos estadísticos. El problema más simple que nos podemos plantear es el de determinar el número promedio de electrones que caen en cada región pequeña de la pantalla; para efectuar descripciones de este tipo procederemos como sigue. Si da es un elemento de área de la pantalla, el número medio de electrones contenidos en él, que denotamos d^2n, lo podemos escribir como

$$d^2n = \rho(x)\, da, \tag{2.2a}$$

en donde $\rho(x)$ es la densidad superficial de electrones en el punto x contenido dentro del elemento de área da. La fórmula (2.2a) no dice que cada vez que realizamos el experimento encontramos exactamente d^2n electrones en da, pues es evidente que el número observado fluctuará alrededor de su valor medio; lo que dice es que este valor medio es precisamente $\rho(x)\, da$. En un problema en tres dimensiones (2.2a) se generalizaría para dar

$$d^3n = \rho(x)\, d^3x, \tag{2.2b}$$

donde ahora $\rho(x)$ es una densidad volumétrica de electrones. Como el número de dimensiones útiles (es decir, apropiadas al problema específico) varía de caso a caso, escribiremos en general en forma simplificada

$$dn = \rho(x)\, dx, \tag{2.2c}$$

donde dx representa el elemento de volumen en el espacio correspondiente (una, dos, tres, etc., dimensiones).[13] El número total de electrones que participan en el experimento es entonces

[13] Más en general, si el sistema está compuesto por N partículas, el número de dimensiones del espacio de configuración es $3N$. Por ejemplo, un átomo de litio, con sus tres electrones orbitales,

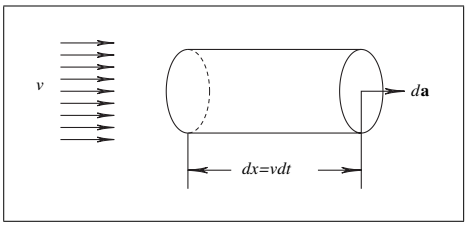

Figura 2.3. *Todos los electrones que se encuentran dentro del cilindro de longitud vdt cruzan el área da dentro del intervalo de tiempo dt. Dentro del cilindro existen en promedio* $dn = \rho(x)v\,da\,dt$ *electrones.*

$$N = \int \rho(x)\,dx, \tag{2.3}$$

en donde la integral se extiende sobre todo el espacio.

Supóngase ahora que los electrones fluyen con velocidad media $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ —llamada *velocidad de flujo*— en la vecindad del punto $\mathbf{x}$. En una dirección cualquiera, el número de cargas elementales que cruzan cada segundo la unidad de área perpendicular es, por definición, la densidad de la corriente electrónica. Como en un tiempo dt pueden cruzar el área $d\mathbf{a}$ todos los electrones que se encuentran a distancia de ella no mayor que $d\mathbf{x} = \mathbf{v}dt$ (véase figura 2.3), la carga media que cruza $d\mathbf{a}$ en el tiempo dt es $e\rho d\mathbf{a} \cdot d\mathbf{x} = e\rho\mathbf{v} \cdot d\mathbf{a}dt$, por lo que

$$j_e \equiv e\frac{d}{da}\frac{dn}{dt} = e\rho v,$$

o, finalmente,

$$\mathbf{j}_e = e\rho(x)\mathbf{v}(x) \equiv e\mathbf{j}, \tag{2.4}$$

resultado que da la relación general entre $\mathbf{j}$ y $\mathbf{v}$; $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$ es la *densidad de flujo* de electrones.

Tomemos ahora un elemento fijo de volumen ΔV. Debido a que los electrones se conservan, el número de ellos $\Delta n = \int_{\Delta V} \rho\, d^3x$ que en promedio contiene ΔV puede cambiar sólo debido a que la corriente neta hacia el exterior de ΔV sea diferente de cero; si $d\mathbf{a}$ representa un elemento de área de este volumen, dirigido hacia el exterior, la corriente neta que sale de ΔV es $\oint_{\Delta A} \mathbf{j}_e \cdot d\mathbf{a} = \int_{\Delta V} \nabla \cdot \mathbf{j}_e\, d^3x$ (por el teorema de la divergencia), en donde ΔA es la superficie del volumen ΔV. Esta corriente neta hacia el exterior reduce la carga eléctrica en el interior de ΔV por unidad de tiempo en la cantidad $-\int \frac{\partial}{\partial t} e\rho\, d^3x$; igualando ambas expresiones, se obtiene

$$-e\int_{\Delta V} \frac{\partial \rho}{\partial t}\, d^3x = \int_{\Delta V} \nabla \cdot \mathbf{j}_e\, d^3x.$$

Como ΔV es arbitrario —se le podría reducir tanto como se deseara— el resultado anterior se puede escribir simplemente en la forma de una ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \tag{2.5a}$$

la que alternativamente puede escribirse empleando la ecuación (2.4) como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{v}\rho = 0. \tag{2.5b}$$

se describe con una función de onda en un espacio de nueve dimensiones, si el núcleo se considera fijo, y de 12 dimensiones si se toma en cuenta el movimiento nuclear. En todos los casos se aplica la fórmula $\rho(x) = \psi^*(x)\psi(x)$, donde x es una variable de $3N$ dimensiones.

Las expresiones (2.5) son la forma diferencial, es decir, *local*, de la ley de conservación del número de electrones. Integrando (2.5a) sobre todo el espacio y suponiendo que la corriente es nula sobre la superficie en el infinito —como ocurre para todo sistema acotado—, se obtiene que

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt}\int_V \rho\, d^3x = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t}\, d^3x = -\int_V \nabla\cdot\mathbf{j}\, d^3x = -\oint \mathbf{j}\cdot d\mathbf{a} = 0, \qquad (2.5c)$$

por lo que el número total N de electrones del sistema es constante. Ésta es la versión *global* de la ley de conservación. La ecuación (2.5) se aplica a todo sistema finito en que no se presentan fenómenos de creación o aniquilación de electrones.[14] En el presente curso nos limitaremos explícitamente al estudio de situaciones en las que tales procesos —esencialmente relativistas— pueden ser excluidos *a priori,* por lo que la ecuación de continuidad (2.5) se aplicará irrestrictamente y el número N calculado con (2.3) representará una constante del sistema.

Está claro que la ecuación de continuidad (2.5) no es suficiente para investigar el comportamiento de los electrones, pues contiene la función desconocida $\mathbf{v}$ (la velocidad local de flujo de electrones), que deberá ser determinada por las leyes dinámicas y la configuración del sistema. Para suplir esta deficiencia necesitamos introducir una ley dinámica; ésta será precisamente la ecuación de Schrödinger, con ayuda de la cual se determinan todas las funciones que describen el comportamiento estadístico del sistema, como son $\rho, \mathbf{v}(\mathbf{x})$, etcétera.

2.5. Amplitud de probabilidad

La primera pregunta que se nos ocurre ante la perspectiva de construir una ecuación de onda para describir el comportamiento estadístico del sistema cuántico es: ¿qué información nos deberán proporcionar las soluciones de esta ecuación? O, en otras palabras: ¿cuál es la función que satisface la ecuación de onda? Del análisis precedente sabemos que la solución de tal ecuación deberá estar relacionada en una u otra forma con la densidad de electrones, pues es justamente en la distribución de electrones donde hemos apreciado la existencia del fenómeno ondulatorio. Esta consideración nos podría inducir a suponer que es precisamente $\rho(x)$ la función que satisface la ecuación de onda. Pero es fácil convencerse de que esto no puede ser. En efecto, para que en la descripción del fenómeno cuántico aparezca interferencia, tenemos que superponer cantidades caracterizadas no sólo por una amplitud sino también por una fase, pues es justamente la relación de fases entre las cantidades superpuestas la que determina el carácter constructivo o destructivo de la interferencia. Como $\rho(x)$ es real y positiva, no es posible lograr efectos de interferencia superponiendo densidades de partículas provenientes de diferentes fuentes coherentes (por ejemplo, diferentes rejillas en el experimento anterior, etc.). Afortunadamente, la argumentación anterior sugiere el camino para encontrar respuesta a esta decisiva cuestión.

[14] Si el volumen de integración es finito, el resultado anterior sigue siendo válido siempre y cuando los electrones no lleguen a la superficie. Esto significa que el número de electrones contenidos en el volumen cambia sólo debido a aquéllos que se escapan por la superficie. Pasando ahora al límite de un volumen arbitrariamente pequeño, recuperamos el sentido de la ecuación (2.5) como una ley local de conservación, la que implica una ley global de conservación ($N = const.$), como hemos visto.

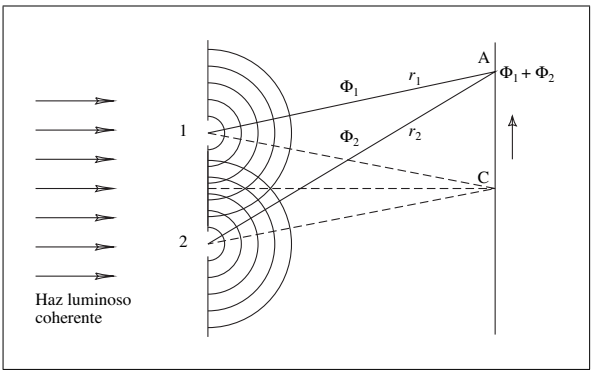

Figura 2.4. *Experimento de difracción con luz monocromática. La diferencia de fase entre Φ_1 y Φ_2 se debe a la distancia adicional que el rayo que sale de la rejilla 2 debe recorrer para llegar al punto A de la pantalla. En C ambas amplitudes están en fase y se suman constructivamente (hay ahí una mancha luminosa intensa); conforme nos alejamos de C la fase relativa $\Phi_1 - \Phi_2$ crece progresivamente y el término de interferencia $2A_1A_2\cos(\theta_1 - \theta_2)$ va alternando su signo, lo que da lugar a manchas alternas luminosas y oscuras en la pantalla.*

Un punto de partida importante es el hecho de que los patrones de difracción obtenidos con un haz luminoso monocromático o con un haz monoenergético de electrones son enteramente similares, si las dimensiones de los dispositivos son apropiadamente escaladas a las correspondientes longitudes de onda. Esto sugiere que la descripción matemática de ambos efectos debe ser similar, por lo que podemos recurrir como referencia al ejemplo de la óptica física, según la cual si dos haces luminosos coherentes inciden en un plano, la amplitud resultante en cada punto es la suma de las amplitudes (complejas) de cada rayo, cada una de las cuales es solución de la ecuación de onda de la electrodinámica. Escribiendo estas amplitudes luminosas en la forma $\phi_1 = A_1 e^{i\theta_1}$, $\phi_2 = A_2 e^{i\theta_2}$, la amplitud Φ de la onda resultante es la superposición

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 = A_1 e^{i\theta_1} + A_2 e^{i\theta_2}.$$

A esta amplitud corresponde una mancha luminosa en la pantalla, cuya intensidad I es proporcional a $|\Phi|^2$,

$$I \sim |\Phi|^2 = \left|A_1 e^{i\theta_1} + A_2 e^{i\theta_2}\right|^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos(\theta_1 - \theta_2).$$

Como en un fenómeno de difracción las fases θ_1 y θ_2 cambian rápidamente al pasar de un punto a otro de la pantalla (véase la figura 2.4), la intensidad I resultante muestra zonas alternas de máximos (cuando las fases coinciden) y mínimos (cuando las fases difieren en 180°), a pesar de que normalmente las amplitudes A_1 y A_2 cambian muy poco de punto a punto. La intensidad luminosa I es real y positiva, como lo es ρ; de hecho, I es proporcional a la densidad —es decir, al *número* de fotones— en cada punto de la pantalla.

Con base en el fenómeno óptico y tomando en cuenta la similitud mencionada de los patrones de difracción observados, podemos intentar introducir un compor-

tamiento ondulatorio en la densidad de electrones mediante una *amplitud compleja* ψ que tenga las siguientes dos propiedades:

a) que satisfaga una ecuación de onda;
b) que el cuadrado de su módulo sea proporcional a la densidad de electrones en cada punto,

$$\rho(x) \sim |\psi|^2 = \psi^* \psi. \tag{2.6a}$$

En esta forma garantizamos que la densidad de partículas sea una función no negativa, pero que pueda manifestar fenómenos de interferencia mediante la *superposición* de las amplitudes que la componen. Estas ideas son fundamentales y nos servirán de base para construir la teoría de Schrödinger a partir del próximo capítulo.

Antes de seguir adelante es conveniente fijar el factor de proporcionalidad en la expresión anterior. Si denotamos con A a este factor, el número total de electrones en el sistema queda dado por

$$N = \int \rho \, dx = A \int |\psi|^2 \, dx, \tag{2.6b}$$

en donde la integral se extiende sobre todo el volumen; por lo tanto,

$$\int |\psi|^2 \, dx = \frac{N}{A}. \tag{2.6c}$$

Éste es el momento de hacer una serie de consideraciones pertinentes: *a)* en general, el número N es muy grande, incómodo, frecuentemente desconocido, y su conocimiento es irrelevante; más aún, si estamos trabajando con un ensemble teórico debemos considerarlo infinito; *b)* como veremos más adelante, la ecuación de onda es homogénea, por lo que su solución ψ está determinada hasta un factor numérico constante totalmente arbitrario; *c)* por razones de uso, resulta cómodo que $\int |\psi|^2 \, dx$ tenga un valor sencillo y universal, preferentemente la unidad.

Con base en estas y otras consideraciones, se acostumbra hacer la selección, cuando ello es posible, $A = N$; es decir, la función ψ se escoge *normalizada a la unidad*:

$$\int \psi^* \psi \, dx = 1. \tag{2.7}$$

Con esta selección queda

$$\rho = N|\psi|^2 \quad \text{o} \quad |\psi|^2 = N^{-1}\rho.$$

Para simplificar la descripción es conveniente introducir la *densidad relativa* de partículas:

$$\rho_{\text{rel}} \equiv \frac{\rho}{N} = \psi^* \psi,$$

que nos dice qué *fracción* del total de partículas está contenida en el elemento de volumen dx: esta fracción es $dn/N = (\rho/N)\, dx = \rho_{\text{rel}} \, dx$. De la ecuación (2.7) se sigue de inmediato que

$$\int \rho_{\text{rel}} \, dx = 1. \tag{2.8}$$

Es posible dar a este resultado otra interpretación de suma importancia. Supóngase que realizáramos el experimento con *una* partícula; en tal caso, $\rho_{\text{rel}} \, dx$ daría la

probabilidad de que la partícula esté en el volumen dx y la expresión (2.8) diría que la partícula se encuentra en algún punto del espacio con toda seguridad. Esto es equivalente a interpretar ρ_{rel} como la *densidad de probabilidad* de localización de las partículas. De aquí también se sigue que la ley de conservación de partículas implica una ley de conservación de probabilidad (que sería la ecuación de continuidad escrita para ρ_{rel}).

Como ρ y ρ_{rel} difieren sólo por un factor numérico, que es irrelevante para la mayoría de las aplicaciones, ambas funciones contienen esencialmente la misma información física y podemos utilizar la que nos convenga más. Es costumbre establecida en mecánica cuántica usar exclusivamente ρ_{rel} para deshacerse del inútil factor N. Apegándonos a este uso, en lo sucesivo escribiremos simplemente ρ en vez de ρ_{rel}, por lo que (2.8) se escribirá como

$$\int \rho \, dx = 1, \quad \rho = \psi^* \psi. \tag{2.9}$$

Sin embargo, con frecuencia llamaremos a la ρ de esta expresión "densidad de partículas", lo que debemos entender en el sentido de *densidad relativa* de partículas (es decir, normalizada a la unidad); también la llamaremos *(densidad de) probabilidad*. Nótese cuidadosamente que aunque ρ es la misma, se trata de dos interpretaciones enteramente diferentes de esta cantidad: una como número de partículas, otra como probabilidad. Esta distinción, sin embargo, no siempre se hace en la literatura. A la función ψ se le llama indistintamente *función de onda, función de estado, función de Schrödinger* o *amplitud de* (*densidad de*) *probabilidad,* o más brevemente, *amplitud*. La interpretación de ψ como amplitud de probabilidad fue propuesta por Born (1927) y lleva su nombre.[15]

Para terminar, es conveniente hacer algunos comentarios sobre la normalización de ψ.

a) La expresión (2.7) tiene sentido sólo si N es finita (aunque sea arbitrariamente grande); existen, sin embargo, descripciones teóricas que demandan que N sea infinita —normalmente como producto de la idealización de la situación física—; en este caso no es posible normalizar ψ a la unidad. Más adelante (capítulo 4) tendremos oportunidad de ver ejemplos de esta situación y de estudiar los métodos para abordarla.

b) Como se dijo ya, la normalización de ψ a la unidad —cuando es factible— es meramente convencional; ningún resultado físico depende de ella. Sin embargo, hay casos en que la costumbre ha establecido el uso de otras normalizaciones —por ejemplo, en la teoría de dispersión que estudiaremos en el capítulo 20—.

c) La condición (2.7) determina ψ hasta una fase constante. En efecto, si hacemos el cambio $\psi \to \psi' = \psi e^{i\alpha}$ con $\alpha = \text{const.}$, la ecuación (2.7) no se altera. La

[15] Muchos autores —por ejemplo, Messiah en su libro *Quantum Mechanics*— utilizan la expresión "interpretación estadística" para referirse a la interpretación de Born de ψ como amplitud de probabilidad. El lector deberá evitar confundirse por el diferente uso del término *interpretación estadística* en la mecánica cuántica. La interpretación de la amplitud dada por Born es común a la interpretación ortodoxa y a la interpretación estadística (o de ensemble) de la mecánica cuántica.

En este texto la probabilidad se entenderá siempre en un sentido objetivo, es decir, la probabilidad mide una propiedad del sistema y no, por ejemplo, nuestro grado de conocimiento del mismo o el grado de confianza de nuestras predicciones sobre su comportamiento.

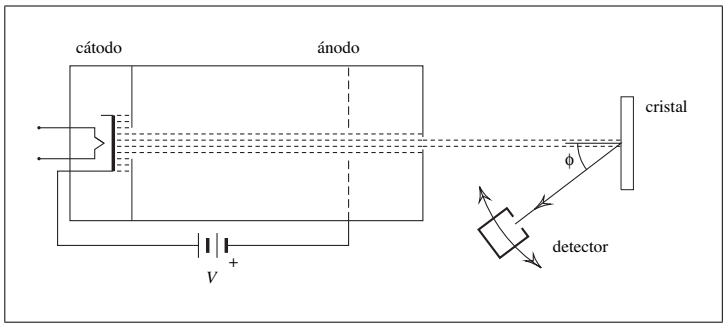

Figura 2.5. *Experimento de difracción de electrones por la superficie de un cristal. A la izquierda se muestra un cañón electrónico que produce electrones monoenergéticos colimados; el detector de los electrones dispersados puede ser, por ejemplo, un galvanómetro, cuya posición se cambia a voluntad.*

fase *global* α de la función de onda es totalmente arbitraria y carente de sentido físico, por lo que se acostumbra asignarle el valor que más convenga en cada caso, que normalmente es tomarla como cero. Una situación análoga se presentaría si, por ejemplo, quisiéramos definir una fase *absoluta* para el vector eléctrico de una onda electromagnética: la fase depende de la selección del origen de las coordenadas (x, t), que es totalmente arbitrario.[16]

*2.6. Apéndice: Difracción de electrones

En 1927 Davisson y Germer observaron —gracias a un afortunado accidente correctamente interpretado por el grupo de Born— que un cristal de níquel produce una dispersión de electrones similar a la que se obtendría con rayos X dispersados por el mismo cristal. Esquemáticamente, el experimento se realizó como se muestra en la figura 2.5. Como hemos visto, para que se pongan de manifiesto las propiedades ondulatorias de los electrones, se requiere que su longitud de onda de de Broglie sea del orden de la constante de la red cristalina, es decir, $\lambda \sim 10^{-8}$ cm, que es a

[16] Es conveniente agregar un comentario sobre el sentido físico de la función de onda. Como hemos dicho, la ecuación de Schrödinger determina la función de onda hasta un factor numérico. Esto significa que la amplitud absoluta de la onda ψ carece de sentido físico directo, pues de poseerlo tendría que ser determinada por las ecuaciones de la teoría, cosa que no sucede. La observación sugiere fuertemente que la función de onda misma es un ente matemático, que no corresponde a una cantidad física. Compárese esto con lo que sucede con una onda física real, como puede ser una onda sonora o electromagnética, cuya magnitud está físicamente determinada. El sentido de amplitud de probabilidad que se le ha asignado arriba a la función de onda corresponde precisamente a este carácter matemático. En el presente texto nos atendremos a la interpretación de ψ como una expresión matemática, que *no* corresponde directamente a un campo físico. Debe señalarse que, sin embargo, hay autores que asignan a la función de onda el sentido de un campo físico; entre ellos cabe citar a Schrödinger (quien identifica a ψ con el electrón), a de Broglie (quien considera al campo ψ como el mecanismo que guía al electrón) y a Bohm (quien postula al campo ψ como la fuente del fenómeno cuántico, dentro de un contexto similar al propuesto por de Broglie).

la vez del orden de las longitudes de onda de rayos X suaves. Como la longitud de onda de de Broglie está dada por la expresión

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meV}}, \tag{2.10}$$

en donde V es el potencial de aceleración, resulta que éste debe ser del orden de pocas decenas de volts, valor que es a la vez suficientemente alto para asegurar un haz en esencia monoenergético. La poca energía de los electrones hace que sean dispersados sólo por la capa superficial de la red cristalina.

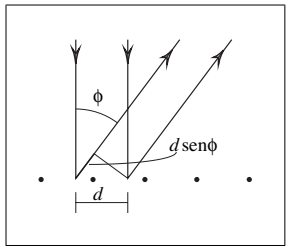

Figura 2.6. *Difracción de electrones por la superficie de un cristal.*

Supóngase que hacemos incidir electrones perpendicularmente a la superficie del cristal, de manera que lleguen a ella frentes de onda planos. Los átomos superficiales del cristal dispersarán los electrones en todas direcciones y la onda resultante en cada punto será diferente de cero sólo en las direcciones en que se produce interferencia constructiva entre las diversas componentes dispersadas hacia ese punto. Como se ilustra en la figura 2.6, la condición para que esto ocurra se obtiene haciendo que la diferencia de caminos ópticos sea un múltiplo entero de la longitud de onda, y es (von Laue, 1912)

$$d \operatorname{sen} \phi = n\lambda, \quad n = 0, 1, \ldots, \tag{2.11}$$

en donde ϕ es el ángulo de dispersión. La longitud λ medida con esta fórmula a partir de los resultados de Davisson y Germer resultó coincidir con la predicha por de Broglie. Sabemos que los rayos X pueden ser difractados no sólo por monocristales, sino también por policristales. En 1927 G. P. Thomson demostró que lo mismo ocurre con electrones. Para lograrlo se hace pasar un haz de electrones con energía de miles de eV por una película policristalina muy delgada, cuyos cristales se encuentran orientados aleatoriamente. El análisis del problema tridimensional es sumamente complicado. Sin embargo, es posible simplificarlo mediante el método propuesto por Bragg, que consiste en analizar la interferencia estudiando la reflexión del haz por las capas de los átomos, más que por los átomos individuales. De acuerdo con esta idea, se producirá interferencia constructiva cuando la diferencia de los caminos ópticos entre rayos adyacentes sean múltiplos enteros de la longitud de onda (véase la figura 2.7),

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda, \quad n = 0, 1, \ldots \tag{2.12}$$

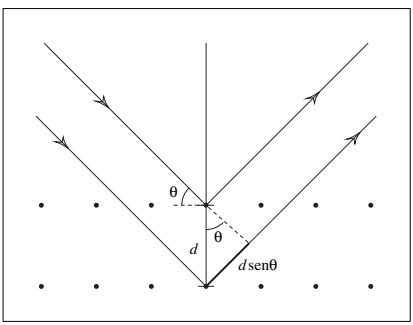

Figura 2.7. *Reflexión por una latiz tridimensional.*

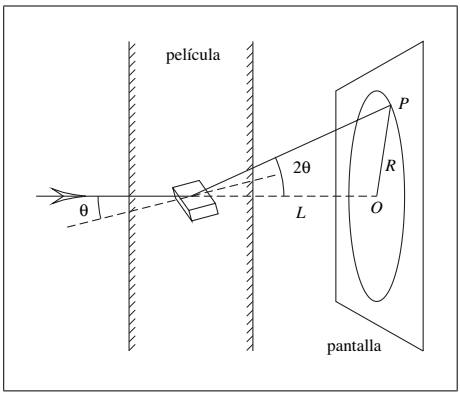

Figura 2.8. *Experimento de Thomson de difracción de electrones por una hoja delgada policristalina (celuloide). La orientación de cada cristalito en el interior de la hoja es aleatoria, por lo que el efecto conjunto de todo el policristal es la aparición de anillos de difracción.*

en donde θ es el complemento del ángulo de reflexión, que queda determinado por la orientación del cristal dentro de la hoja (véase la figura 2.8), la que varía aleatoriamente. Ésta es la llamada *ley de Bragg*.

Está claro que, de entre la multitud de cristales que componen la hoja, habrá algunos orientados precisamente en direcciones que satisfacen la ley de Bragg, produciendo puntos luminosos en la pantalla (como P en la figura 2.8). Pero como la orientación de los cristales es al aleatoria, habrá también algunos cuya orientación difiera de la de los anteriores sólo por una rotación alrededor de la dirección del haz (es decir, el dispositivo posee simetría axial). Estos cristales forman un anillo de difracción, cuyo radio R puede determinarse con la fórmula

$$\frac{R}{L} = \operatorname{tg} 2\theta, \tag{2.13}$$

según se sigue de la figura 2.8. Las relaciones (2.12) y (2.13) fueron confirmadas experimentalmente para electrones por Thomson usando la fórmula de de Broglie para la longitud de onda λ.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 2.1. *Considere la ecuación de continuidad (para una densidad de carga) con un término inhomogéneo*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = g(\mathbf{x}, t). \tag{1}$$

¿Qué significado físico se le puede dar a $g(\mathbf{x}, t)$? Supóngase el caso particular en que $g(\mathbf{x}, t)$ es un impulso sumamente angosto y alto, como el mostrado en la figura 2.9, tal que

$$\int d^3x \int_{-\infty}^{\infty} dt g(\mathbf{x}, t) = q.$$

¿Cuál sería su efecto físico?

Solución. Para ser más concretos, interpretaremos ρ como una densidad de carga eléctrica, es decir escribimos $\rho_e = e\rho$, $Q = \int \rho_e \, dx$, y omitimos en lo sucesivo el índice e, que queda sobreentendido. Procediendo como se hizo en la sección 2.4, encontramos que

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt} \int \rho \, d^3x = \int g(\mathbf{x}, t) \, d^3x.$$

La función g representa la rapidez de creación o desaparición de densidad de cargas eléctricas en el sistema, es decir, g describe una fuente (o un sumidero) de cargas. El resultado anterior muestra que la carga se conserva sólo en ausencia de fuentes o sumideros. En el caso particular del impulso que se aplica en x_0 al tiempo t_0, integrando la ecuación anterior sobre el tiempo, obtenemos

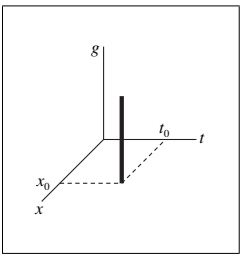

Figura 2.9.

$$Q(t) = Q_0 + qH(t - t_0).$$

En esta expresión Q_0 es la carga en el sistema antes de que se aplique el impulso; q es la carga total suministrada por la fuente impulsiva; $H(t)$ es la función escalón o función de Heaviside, con valor 1 para $t > 0$ y 0 para $t < 0$. Esta expresión muestra que la carga en el sistema es Q_0 hasta el momento t_0 en que se aplica instantáneamente la carga adicional en x_0; a partir de t_0, la carga del sistema es $Q_0 + q$.

Problema ilustrativo 2.2. *Considere un oscilador clásico unidimensional que posee energía total E y oscila en torno al origen con amplitud x_0. Determine la densidad de probabilidad de la posición x.*

Solución. El punto de vista adoptado en este problema no es el usual en la mecánica clásica de una partícula, pero sí es enteramente natural para una descripción estadística, en la que se consideran ensembles de sistemas equivalentes en los que se realizan todas las posibilidades dinámicas compatibles con el problema. Por ejemplo, en el presente caso, las condiciones iniciales son arbitrarias, salvo por el hecho de que la energía está fijada, por lo que si pensamos en un ensemble de estos osciladores, cada uno pasará por un punto dado x con su propia fase, la que seguirá alguna distribución estadística.

La probabilidad dP de que una partícula se encuentre en el segmento dx es proporcional al tiempo $dt = dx/v$ que tarda en recorrer dicho segmento, por lo que podemos escribir

$$dP \equiv \rho \, dx = a \, dt = \frac{a}{v} \, dx,$$

de donde se sigue que la densidad de probabilidad es

$$\rho = \frac{a}{v}. \tag{1}$$

La constante a se determina haciendo que la probabilidad de que la partícula se encuentre en algún punto del eje x sea la unidad (es seguro que la partícula se encuentra en algún punto):

$$\int dP = \int_{-\infty}^{\infty} \rho \, dx = 1.$$

Para el oscilador armónico, $V = m\omega^2 x^2/2$ y $E = m\omega^2 x_0^2/2$ y la condición de normalización da

$$\sqrt{\frac{m}{2}}\, a \int_{-x_0}^{x_0} \frac{dx}{\sqrt{E-V}} = \frac{a}{\omega}\int_{-1}^{1}\frac{dz}{\sqrt{1-z^2}} = \frac{\pi a}{\omega} = 1,$$

es decir, $a = \omega/\pi$. Sustituyendo, obtenemos que la densidad de probabilidad solicitada es

$$\rho = \frac{\omega}{\pi v} = \frac{1}{\pi\sqrt{x_0^2 - x^2}}. \tag{2}$$

Esta expresión muestra que es más probable que las partículas se encuentren en las regiones de máxima desviación que cerca del punto de equilibrio —pese a que en las primeras, la fuerza atractiva es mayor—, debido a que se mueven lentamente cuando $x \simeq x_0$, pero pasan rápidamente por el origen.

Problemas

2. 1. Calcule la longitud de onda de de Broglie de una partícula puntual que se mueve con velocidad $c/100$; considere los siguientes casos: *a)* un electrón ($m_e = 9.1 \times 10^{-28}$ g); *b)* un protón ($m_p = 1\,836.1\, m_e$); *c)* una pelotita ($m = 10$ g); *d)* la Tierra ($M_T = 6\times10^{27}$ g). Compare sus resultados con la longitud de onda de la luz en el visible y con los radios atómicos. (El radio de la primera órbita de Bohr es $a = 0.529 \times 10^{-8}$ cm.)

2. 2. Considere un ensemble de partículas libres independientes, cuya velocidad media es de 10^5 m/s. El haz incide sobre una placa opaca a las partículas, la que tiene una ranura de 10^{-8} cm de anchura. Calcule la longitud de onda de de Broglie para los casos *a), b)* y *c)* del problema anterior. Considerando las partículas como puntuales, ¿qué se observaría en cada caso en una placa fotográfica colocada atrás y lejos de la ranura?

2. 3. Encuentre la expresión para la velocidad orbital del electrón de un átomo de hidrógeno que se encuentra en su estado de mínima energía, usando para ello el modelo de Bohr. Como este estado es estacionario, puede ser descrito mediante un ensemble de átomos de hidrógeno en su estado base. Use esta observación para determinar la longitud de onda asociada a la correspondiente velocidad orbital y compárela con el perímetro de la órbita. Discuta el resultado.

2. 4. Compare las dimensiones de un sistema atómico (representadas por el radio de la primera órbita de Bohr) con la longitud de onda de la luz en el rojo y en el azul. Calcule la energía adquirida por un electrón acelerado por un potencial de 1 volt y determine la longitud de onda de un fotón con esta energía. ¿En qué región del espectro está situada?

2. 5. Considere dos amplitudes ψ_1 y ψ_2 que corresponden cada una a una distribución gaussiana de partículas, centradas en $x = a_1$ y $x = a_2$ ($a_2 > a_1$), respectivamente, y de anchura σ:

$$\psi_1 = A_1 e^{-(x-a_1)^2/4\sigma^2}, \qquad \psi_2 = A_2 e^{-(x-a_2)^2/4\sigma^2}, \quad a_2 > a_1.$$

Determine los coeficientes de normalización A_1 y A_2.

A partir de las amplitudes anteriores se construyen dos nuevas amplitudes, ψ_+ y ψ_-, definidas como

$$\psi_\pm = a_\pm(\psi_1 \pm \psi_2).$$

Determine las constantes de normalización a_+ y a_-. Construya y grafique las densidades de partículas $\rho_+ = |\psi_+|^2$, $\rho_- = |\psi_-|^2$. Estudie los casos límite $\sigma \to \infty, \sigma \to 0$.

2. 6. Si $\rho(x)$ es la densidad de partículas, el valor medio de la variable $A(x)$ es, por definición, $\overline{A} = \int_{-\infty}^{\infty} A(x)\rho(x)\,dx$. Calcule $\overline{x}$ y $\overline{x^2}$ cuando la densidad de partículas es $\rho_1 = |\psi_1|^2$ y cuando es $\rho_+ = |\psi_+|^2$, en donde ψ_1 y ψ_+ son las amplitudes del problema anterior. ¿Cuál es el sentido de los parámetros a y σ que aparecen en la distribución normal?

Problemas adicionales

2. 1. Calcule la longitud de onda de de Broglie de un neutrón que se mueve con una velocidad del orden de la velocidad de agitación térmica a temperatura ambiente. ¿Qué le sucede a un haz de neutrones térmicos al incidir sobre un cristal?

2. 2. Calcule la longitud de onda de de Broglie para un electrón en la segunda órbita de Bohr del hidrógeno.

2. 3. Se desea diseñar un experimento para corroborar que los electrones pueden difractarse. Se pretende emplear como rejilla de difracción un cristal de cloruro de cesio, cuya distancia entre iones es de 3.5 Å. ¿Con qué velocidad deben incidir los electrones para que su longitud de onda coincida con el parámetro de la malla cristalina?

2. 4. Los electrones de conducción en el cobre tienen una energía cinética de 7 eV, aproximadamente. Calcule la longitud de onda de estos electrones y compárela con la distancia interatómica. El número de masa y la densidad del cobre son $A = 60$ y $\rho = 8.9 \times 10^3\,\mathrm{kg{\cdot}m^{-3}}$, respectivamente.

2. 5. Determine la longitud de onda de un haz de neutrones que exhibe difracción de primer orden por un cristal. El haz incide a un ángulo de 40° respecto del conjunto de planos de la red cristalina, cuyo espaciamiento es de 2.85 Å. ¿Cuál es la energía cinética de los neutrones incidentes?

2. 6. En la óptica tradicional un instrumento óptico no alcanza a resolver detalles de un objeto menores que la longitud de onda usada para la observación. Por ejemplo, un virus de 200 Å de diámetro no puede ser estudiado con un instrumento que usa luz visible en la región de los miles de angstroms. Sin embargo, un microscopio electrónico lo hace posible. Determine qué potencial de aceleración se requiere para obtener electrones con longitud de onda de de Broglie 10^2-10^3 veces menores que las dimensiones del virus.

2. 7. Un haz colimado de neutrones monoenergéticos que viajan con velocidad v incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo φ_0 con el plano del cristal (φ_0 es el complemento del ángulo de incidencia). El haz sufre una difracción de Bragg de orden m. Se pone en movimiento la fuente de neutrones, alejándola del cristal con velocidad u normal al plano, con $u \ll v$. ¿A qué ángulo φ debe dirigirse el haz de neutrones para que se produzca la difracción de orden m?

2. 8. Una técnica para monocromatizar[17] un haz de neutrones lentos consiste en enviar todo el haz hacia un cristal de estructura conocida, y poner el colector en la posición justa para recibir el haz monocromático de neutrones difractados. Supóngase que se emplea un cristal cuya distancia entre capas sucesivas es de 1.2 Å. Considerando sólo una difracción de Bragg de orden 1, ¿a qué ángulo respecto de la dirección inicial del haz debe orientarse el colector para seleccionar los neutrones con $\lambda = 0.8$ Å?

2. 9. Con referencia al problema PII.10, considere un pozo infinito unidimensional de anchura a, con N electrones independientes que ocupan por parejas los primeros $N/2$ niveles de energía. Determine el valor de la energía total y la fuerza total que ejercen los electrones sobre las paredes del pozo, como función de N y a.

[17] Por analogía con la óptica, se emplea el término *monocromático* para referirse a un haz cuyas partículas tienen la misma longitud de onda de de Broglie (si todas las partículas tienen la misma masa, el haz es a la vez monoenergético).

2. 10. Considere un problema con simetría esférica, descrito por la amplitud de probabilidad $\psi(r) = Ne^{-r/a}$, donde r es la coordenada radial, con $r = [0, \infty)$. Determine el valor del factor N para que ψ esté normalizada a la unidad y el valor medio de r para esta distribución.

2. 11. Un espejo refleja totalmente un haz que transporta energía de 3.8×10^4 J y que incide perpendicularmente sobre su superficie. Determine el momento total transferido al espejo, cuando la energía reflejada es transportada por un haz monocromático de:

a) fotones con longitud de onda de 6 000 Å;
b) electrones que viajan con velocidad de $0.1\,c$;
c) neutrones con energía cinética de 1 eV.

¿Cuál es la longitud de onda asociada a los electrones del inciso *b)* y a los neutrones del inciso *c)*? ¿Depende el resultado del inciso *a)* de la longitud de onda de los fotones reflejados?

2. 12. Repita el problema anterior para el caso en que la radiación incide a 45° sobre la superficie.

3. Ecuación estacionaria de Schrödinger

3.1. Construcción de la ecuación estacionaria de Schrödinger

ABORDAMOS AHORA el problema de construir la ecuación de Schrödinger. Con el objeto de simplificar la tarea nos limitaremos por el momento al caso estacionario, cuando el estado del sistema no depende del tiempo. El problema consiste en construir una ecuación de onda para la amplitud ψ, que deberá describir el comportamiento estacionario de un ensemble de corpúsculos cuánticos.

Con este propósito, partimos de la ecuación de onda general

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = 0, \tag{3.1}$$

y tratamos de darle una forma adecuada a nuestro fin; v representa la velocidad de propagación de la onda, $v = \lambda\nu$. Como una onda estacionaria (monocromática, de frecuencia angular ω) puede escribirse en la forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega t}\varphi(\mathbf{r}), \tag{3.2}$$

y al derivar dos veces respecto del tiempo y al sustituir en la ecuación (3.1) obtenemos la ecuación de onda estacionaria que satisface la función $\varphi(\mathbf{r})$:

$$\nabla^2\varphi + \frac{\omega^2}{v^2}\varphi = 0. \tag{3.3}$$

Introduciendo la relación $v = \lambda\nu = \lambda\omega/2\pi$, obtenemos

$$\nabla^2\varphi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\varphi = 0. \tag{3.4}$$

Esta ecuación de onda estacionaria, que es todavía general, la podemos transformar en una ley cuántica si hacemos que la longitud de onda que aparece en ella coincida con la de de Broglie. Con $p = |\mathbf{p}|$ escribimos entonces

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{p}. \tag{3.5}$$

Sustituyendo esta relación en la ecuación (3.4) se obtiene

$$\nabla^2\varphi + \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2}\varphi = 0. \tag{3.6}$$

Esta ecuación, junto con la interpretación de ψ como una amplitud de probabilidad tal que

$$\rho = \psi^*\psi = \varphi^*\varphi, \tag{3.7}$$

contiene ya la descripción cuántica para problemas estacionarios. Vemos que ρ resulta independiente del tiempo, precisamente porque se propuso que la función de onda ψ sea estacionaria mediante la ecuación (3.2). La monocromaticidad de la función de onda implica además, según la fórmula $E = \hbar\omega$, que el ensemble está caracterizado por una sola energía, es decir, que todos los electrones del ensemble poseen la misma energía E. Ésta es evidentemente una idealización, en cuanto que no es posible asegurar que cada electrón posee *exactamente* la misma energía; pero si la distribución de energías es suficientemente angosta, puede considerársele esencialmente monoenergética.

En vista de que el sistema es monoenergético, conviene que expresemos la ecuación (3.6) en términos de la energía E característica del ensemble, escribiendo $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$; esta sustitución nos conduce a la *ecuación estacionaria de Schrödinger,*[1]

$$\nabla^2\varphi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\varphi = 0, \tag{3.8a}$$

o bien, en términos de ψ para incluir el factor temporal,

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0. \tag{3.8b}$$

En la construcción de esta ecuación hemos utilizado explícitamente relaciones que caracterizan el movimiento de corpúsculos (como la fórmula $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ para la energía) y relaciones que caracterizan la onda de de Broglie; por lo tanto, la ecuación de Schrödinger combina de manera natural elementos corpusculares y ondulatorios y es de esperarse que exprese el comportamiento ondulatorio de un ensemble de corpúsculos cuánticos. No hemos introducido elementos específicos del electrón, por lo que puede tratarse de cualquier corpúsculo cuántico no relativista (y, como veremos más adelante, desprovisto de espín). La ecuación (3.8) es el postulado dinámico fundamental de la mecánica ondulatoria y fue propuesta y estudiada por Schrödinger en una famosa serie de trabajos publicados a partir de 1926. El enorme campo de aplicación de esta ecuación ha mostrado que ella describe correctamente cualquier problema cuántico estacionario caracterizado por un potencial V —que puede ser función de cualquier conjunto de variables dinámicas y no necesariamente sólo de la posición—, en casos en que los efectos relativistas, espinoriales, etc., sea despreciables. Más adelante estudiaremos cómo superar estas restricciones y, en especial, cómo generalizar la ecuación diferencial al caso dependiente del tiempo.

[1] El significado de la expresión clásica para la energía de la partícula en términos de la energía cinética y potencial, se aclarará más adelante. Por lo pronto, puede interpretarse en el sentido de que se propone que existe determinado valor medio local para el cuadrado del impulso de las partículas del ensemble en cada punto, tal que se cumplan las leyes clásicas.

Es conveniente insistir en que el postulado de Schrödinger posee un carácter fenomenológico, ya que recoge ciertas características de comportamiento observadas en los microsistemas, pero no intenta explicarlas físicamente a partir de principios más profundos —como, por ejemplo, la investigación del *origen* mismo del comportamiento ondulatorio, tema que encierra un problema de gran interés físico y conceptual—.

La ecuación estacionaria de Schrödinger es lineal en ψ, por lo que si ψ_1 y ψ_2 son dos soluciones, la función $a\psi_1 + b\psi_2$ también es solución, para a y b constantes arbitrarias. Esta propiedad es precisamente la base de los fenómenos de interferencia, según vimos en el capítulo anterior. Es común referirse a esta consecuencia fundamental de la linealidad de la ecuación de Schrödinger diciendo que la amplitud de probabilidad satisface el *principio de superposición*. Quizá sea ésta la propiedad general más importante de la función de onda; más adelante tendremos oportunidad de estudiarla con amplitud y de utilizarla en repetidas ocasiones.

3.2. La cuantización como un problema de valores propios

Para que una solución de la ecuación estacionaria de Schrödinger sea físicamente admisible, debe satisfacer ciertas condiciones generales, entre las que podemos enumerar las siguientes:

I. tanto ψ como sus derivadas espaciales deben ser funciones continuas;
II. ψ debe ser univaluada en todo punto;
III. ψ debe ser finita en todo punto y de cuadrado integrable (una importante excepción se estudia en las secciones 4.4 y 10.1.);
IV. ψ debe satisfacer las condiciones a la frontera propias del problema.

Todas estas condiciones, que son características de funciones con significado físico que satisfacen una ecuación de onda, tienen su origen en el significado físico de ψ y corresponden a la necesidad de que la densidad de las partículas sea una función bien comportada. Además, dado que la densidad del flujo de partículas depende de las derivadas espaciales de la función de onda (como veremos más adelante), se incluyó la condición de la continuidad de estas últimas para garantizar la continuidad del flujo de partículas. Estas restricciones, además de las posibles condiciones específicas del problema que deban agregarse, nos permiten seleccionar de entre el número —en general infinito— de soluciones de la ecuación diferencial, aquella *única* que cumpla con todas las condiciones que requiere la situación física.

Una situación análoga ocurre en todas las ramas de la física en conexión con ecuaciones diferenciales, pues es usual que el conjunto de condiciones que caracterizan el problema en consideración sean suficientes para determinar una solución única, que es lo que en física se conoce como *la* solución del problema. En cierto tipo de problemas sucede que el conjunto de condiciones que debe satisfacer la solución es tan fuerte que sólo existen soluciones para ciertos casos particulares, es decir, que los parámetros de la propia ecuación diferencial deben cumplir a su vez ciertos requisitos para que tales condiciones puedan satisfacerse. Veamos el siguiente ejemplo tomado de la acústica.

Consideremos las oscilaciones estacionarias de una cuerda vibrante, cuya ecuación diferencial es

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0;$$

$u = u(x)$ representa la deformación local instantánea de la cuerda y $k^2 = \omega^2/v^2 = (2\pi/\lambda)^2$, como se sigue de la ecuación (3.3). La solución general es

$$u = A\cos kx + B\,\mathrm{sen}\,kx.$$

Supongamos ahora que se fijan rígidamente los extremos de la cuerda en $x = 0$ y $x = L$, por lo que debemos imponer las condiciones de frontera $u(0) = u(L) = 0$. De la condición en $x = 0$ se sigue:

$$u(0) = A\cos 0 + B\,\mathrm{sen}\,0 = A = 0,$$

y la función de onda de la cuerda se reduce a

$$u(x) = B\,\mathrm{sen}\,kx.$$

La constante de integración B la podemos fijar, por ejemplo, expresándola en términos de la energía asociada a las vibraciones, o de la elongación máxima de la cuerda, $B = u_{\text{máx}}$, etc. Con esto la solución queda totalmente determinada, pero falta aún imponer la condición en $x = L$. Para que ella se cumpla, se requiere que

$$u(L) = B\,\mathrm{sen}\,kL = 0,$$

lo que sólo es posible si $kL = \pi n$, es decir, si

$$k = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.9}$$

($n = 0$ no se considera pues conduce a la solución trivial).

Lo que hemos obtenido es una condición sobre el número de onda: sólo existen soluciones estacionarias de la cuerda para aquellos valores de k que cumplen la condición (3.9). Esta condición es perfectamente natural y podríamos haber llegado a ella directamente tomando en cuenta que $k = 2\pi/\lambda$, pues introduciendo esta relación en la ecuación (3.9) y simplificando se obtiene $(\lambda/2)n = L$, que dice que se alcanza una condición de estacionaridad sólo para aquellas vibraciones que contienen un número entero de medias longitudes de onda a lo largo de la cuerda. Para cualquier otra longitud de onda la interferencia destructiva entre las ondas directa y reflejada en los soportes rígidos termina por cancelarlas. O al revés: sólo en las longitudes de onda que cumplen esta condición se produce una interferencia constructiva. Vemos además que las frecuencias de vibración de la cuerda (su espectro de vibración) son los armónicos dados por la expresión $\omega_n = 2\pi v/\lambda_n = k_n v = (\pi v/L)n$ y que la frecuencia fundamental de vibración es $\nu_1 = v/2L$.

Una situación análoga ocurre a menudo en el caso cuántico estacionario. Como la ecuación estacionaria de Schrödinger (3.8) contiene la energía E como único parámetro, cuando el conjunto de condiciones que deben imponerse sobredetermina la solución, la energía del sistema resulta *cuantizada,* es decir, existen soluciones estacionarias sólo para ciertos valores discretos del parámetro E. Nótese, sin embargo, la existencia de una diferencia fundamental entre el ejemplo de la cuerda y el

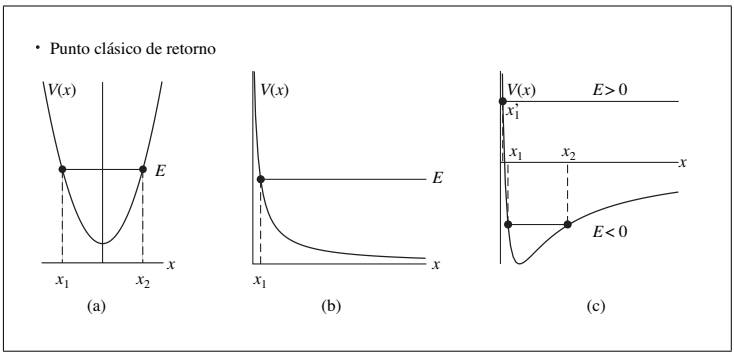

Figura 3.1. (a) *Un potencial atractivo (un pozo de potencial) forma un sistema ligado y da lugar a un espectro discreto.* (b) *Un potencial repulsivo produce órbitas abiertas y el espectro es continuo.* (c) *Existen potenciales para los cuales se pueden presentar ambas situaciones; en el ejemplo, para energías negativas el espectro es discreto, pero para energías positivas es continuo. La noción de órbita empleada aquí es la clásica.*

cuántico. En el primer caso se cuenta, aparte de la ecuación de onda estacionaria, con la fórmula $k = 2\pi/\lambda$, lo que nos permitió concluir que la condición $kL = \pi n$ significa que $\lambda n/2 = L$. Este resultado —por demás esperado— se pone de manifiesto sólo gracias a la fórmula que relaciona a k con λ, la que es un resultado de primeros principios. En la mecánica cuántica, por lo contrario, no se cuenta con ninguna ley básica adicional, por lo que las expresiones para $E_n = E(n)$ no pueden ser interpretadas en términos más elementales: la ecuación de Schrödinger conduce a la cuantización de la energía como propiedad fundamental del sistema, no reducible a términos más primitivos dentro del marco de esta teoría.

Es de gran importancia entender en qué condiciones generales el espectro de energía es discreto y cuándo es continuo. El ejemplo de la cuerda vibrante es ilustrativo a este respecto; en efecto, si hubiéramos dejado un extremo de la cuerda libre, podríamos inducir en ella oscilaciones estacionarias de cualquier frecuencia; fue la introducción de una segunda restricción la que limitó las posibles frecuencias de vibración. Algo análogo sucede con la ecuación estacionaria de Schrödinger, fenómeno que se muestra esquemáticamente en la figura 3.1.[2] Cuando el potencial en que se mueven las partículas es atractivo y da lugar a un sistema ligado (los electrones atómicos, por ejemplo), es decir, cuando según la teoría *clásica* el movimiento de los electrones es acotado (véase la figura 3.1*a*), el espectro energético resulta discreto. Sin embargo, para un potencial que no acota el movimiento, como sería el caso ilustrado en la figura 3.1*b,* la ecuación diferencial tiene solución para cualquier valor admisible de E (en el caso ilustrado, para cualquier $E > 0$) y el espectro de energía es continuo; esto ocurre aun cuando según la teoría clásica las partículas no tengan acceso a cierta región del espacio, con tal de que el espacio permitido sea

[2] Las conclusiones generales que siguen pueden obtenerse a partir del estudio de la estructura de la ecuación estacionaria de Schrödinger. El tema es propio de los textos de ecuaciones diferenciales en que se estudia el problema de Sturm-Liouville, como, por ejemplo, *Mathematical Physics* de Butkov. En el problema ilustrativo 3.2 al final del capítulo se ven algunos aspectos de esta cuestión.

no acotado. Existen potenciales de interés físico para los cuales pueden darse ambos casos; un ejemplo de esta situación se ilustra en la figura 3.1*c*. En el caso clásico, para energías negativas hay estados ligados estacionarios entre los dos puntos de retorno, pero las órbitas son abiertas para energías positivas. En el correspondiente caso cuántico el espectro es discreto para energías negativas, mientras que para energías positivas resulta continuo.

Aunque es posible demostrar cualitativamente la validez general de las conclusiones anteriores, no lo haremos aquí, ya que los desarrollos posteriores nos permitirán confirmarlas. Algunos aspectos complementarios de este tema se estudian en los problemas ilustrativos.[3]

Para concretar ideas, piénsese en el caso de un núcleo masivo y un electrón que interaccionan mediante un potencial coulombiano atractivo. En condiciones adecuadas, el sistema puede formar un átomo hidrogenoide (estados ligados del electrón), el cual posee un espectro discreto de energía similar al predicho por la teoría de Bohr. Sin embargo, si lanzamos el electrón contra el núcleo desde distancias muy grandes con suficiente energía cinética, la energía total será positiva; en este caso, el núcleo desviará al electrón sin atraparlo, imprimiéndole una órbita hiperbólica, pero no alterará su energía, que evidentemente puede tener cualquier valor, es decir, se encuentra dentro de un continuo.

Cuando se imponen condiciones especiales a las soluciones de una ecuación (diferencial en el presente caso) se dice que se tiene un problema de *valores propios* o de *eigenvalores*.[4] Así, tanto el problema de la cuerda como el cuántico dan lugar a un problema de valores propios al exigir que la respectiva solución cumpla determinados requerimientos. Cada una de las ecuaciones antes estudiadas puede escribirse en la forma

$$\hat{L}\psi_n = \lambda_n \psi_n, \tag{3.10}$$

en donde $\hat{L}$ es un operador diferencial apropiado; en particular, para la cuerda $\hat{L} = -d^2/dx^2$, $\lambda_n = k_n^2$ y $k_n = n\pi/L$, mientras que en el caso de la ecuación estacionaria de Schrödinger, que podemos escribir en la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\varphi_n = E_n \varphi_n, \tag{3.11}$$

tendremos $\hat{L} = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$ y $\lambda_n = E_n$. La ecuación (3.10) determina los eigenvalores (del operador $\hat{L}$) λ_n, y las eigenfunciones (del mismo operador) ψ_n; resolver la ecuación de eigenvalores significa encontrar estos eigenvalores y sus correspondientes eigenfunciones, aplicables al problema específico con las condiciones dadas. Del análisis previo, queda claro en que el índice n (o el conjunto de índices) que numera las soluciones puede resultar continuo, discreto o parcialmente continuo y parcialmente discreto. Por ejemplo, las soluciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger son eigenfunciones del operador $(-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V$, cuyos valores propios son los posibles valores de la energía, que resulta discreta para un átomo, pero continua para una partícula libre.

[3] De manera más precisa podemos decir que cuando a una ecuación diferencial (hiperbólica —como la de Schrödinger—, elíptica o parabólica) se le imponen condiciones de Neumann ($\partial u/\partial n = 0$ en la frontera, donde n representa la normal a la superficie de frontera) o de Cauchy (se fijan u y $\partial u/\partial n$ en la frontera) sobre una superficie *cerrada,* la solución resulta sobredeterminada.

[4] En ocasiones se les llama también *valores característicos.*

En general, a cada eigenvalor λ_n corresponde al menos una eigenfunción; cuando la correspondencia es uno a uno, se dice que la solución es *no degenerada*. Cuando, por lo contrario, a un solo eigenvalor corresponde más de una eigenfunción, la solución es *degenerada*. El *orden* de la degeneración está dado por el número de diferentes eigenfunciones linealmente independientes asociadas al mismo eigenvalor. Como veremos más adelante, es característico de los estados ligados unidimensionales la ausencia de degeneración, mientras que los estados estacionarios de problemas multidimensionales suelen ser degenerados. Esto lo podemos entender cualitativamente considerando que cuando existen varias dimensiones no basta la energía para especificar los estados de movimiento, sino que hay todo un conjunto de posibles valores para algunas variables adicionales, consistentes con el valor asignado a la energía. A cada uno de estos posibles estados diferentes corresponde una función de onda específica, pero todos ellos pertenecen a la misma energía.

Podemos ahora decir que el problema de la cuantización de la energía se ha reducido a un problema de valores propios. Este punto es tan importante, que la serie de artículos que publicó Schrödinger para proponer y estudiar su ecuación lleva precisamente el nombre que hemos usado para titular esta sección, "La cuantización como un problema de valores propios". El objetivo que Schrödinger se propuso era demostrar que es posible transformar el problema general de la cuantización de un sistema en un problema de eigenvalores; esto se logra en el caso de la energía con su ecuación, pero se aplica en general, como veremos más adelante. En el texto hemos invertido los argumentos, pero el punto queda suficientemente claro como para no requerir más comentarios. Dada la naturaleza matemática del problema planteado, el primer artículo de la serie se desenvuelve en el terreno abstracto, sin ninguna clara elaboración teórica sobre el comportamiento físico de los sistemas tratados. Fue hasta su siguiente comunicación, ya convencido del carácter fundamental de su ecuación, cuando Schrödinger trató de derivarla a partir de argumentos físicos (por analogía con la óptica geométrica). Vemos que, al igual que sucedió en el caso de la mecánica matricial, la formulación ondulatoria de la mecánica cuántica surgió como un formalismo matemático, al que se le incorporó una interpretación y un significado físico *a posteriori*.

3.3. Ortogonalidad de las funciones propias de la ecuación de Schrödinger

Con esta sección iniciamos el estudio de algunas propiedades generales e importantes de las soluciones de la ecuación de Schrödinger. En primer lugar, procederemos a demostrar que las eigenfunciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger son ortogonales. Para ello escribimos esta ecuación para el *estado* n, es decir, para el valor propio E_n y la correspondiente eigenfunción φ_n,:

$$\nabla^2\varphi_n + \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - V)\varphi_n = 0, \tag{3.12a}$$

y su compleja conjugada para el estado m, considerando que el potencial es una función real:

$$\nabla^2\varphi_m^* + \frac{2m}{\hbar^2}(E_m - V)\varphi_m^* = 0. \tag{3.12b}$$

Al multiplicar la primera de estas ecuaciones por φ_m^* y la segunda por φ_n y al restar los resultados, se obtiene

$$\varphi_m^* \nabla^2 \varphi_n - \varphi_n \nabla^2 \varphi_m^* + \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - E_m)\varphi_m^* \varphi_n = 0.$$

Definimos ahora un vector auxiliar $\mathbf{B}$ como

$$\mathbf{B} = \varphi_m^* \nabla \varphi_n - \varphi_n \nabla \varphi_m^*.$$

Usando las fórmulas $\nabla \cdot (f\mathbf{A}) = f\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla f$, $\nabla \cdot (\nabla f) = \nabla^2 f$, vemos que

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = \varphi_m^* \nabla^2 \varphi_n - \varphi_n \nabla^2 \varphi_m^*,$$

por lo que, al sustituir en la expresión anterior y al integrar sobre todo el espacio, obtenemos

$$\int \left[\nabla \cdot \mathbf{B} + \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - E_m)\varphi_m^* \varphi_n \right] d^3x = 0.$$

Para todo sistema acotado la primera integral es nula, pues por el teorema de la divergencia ella es igual a $\oint_A \mathbf{B} \cdot d\mathbf{a}$ y, de su definición, se sigue que $\mathbf{B}$ es nulo sobre la superficie de integración (no hay partículas en el infinito); queda así que:[5]

$$(E_n - E_m) \int \varphi_m^* \varphi_n \, dx = 0. \tag{3.13}$$

Supóngase por el momento que el sistema es no degenerado; entonces para $n \neq m$ se tendrá $E_n \neq E_m$ y, por lo tanto, necesariamente

$$\int \varphi_m^* \varphi_n \, dx = 0, \quad n \neq m. \tag{3.14}$$

Para $n = m$ el factor $E_m - E_n$ es cero y la condición (3.13) se cumple para cualquier valor finito de la integral; como φ_n está normalizada a la unidad, sabemos que

$$\int \varphi_n^* \varphi_n \, dx = 1. \tag{3.15}$$

Tomando ahora $\int \varphi_m^* \varphi_n \, dx$ como definición del producto escalar (o interno) (φ_m, φ_n) en el espacio de funciones de cuadrado integrable (L_2), la ecuación (3.14) dice que las funciones estacionarias no degeneradas φ_n son mutuamente ortogonales, mientras que la condición (3.15) dice que están normalizadas a la unidad. Reuniendo en una sola estas dos expresiones con ayuda de la función δ_{mn} de Kronecker ($= 1$ si sus índices (números naturales) son iguales, $= 0$ en caso contrario), escribimos

$$\int \varphi_m^* \varphi_n \, dx = \delta_{mn}. \tag{3.16}$$

[5] El volumen de integración lo denotaremos en lo sucesivo simplemente con dx en vez de d^3x, como se hizo antes. La ventaja de esta notación no es sólo su concisión, sino que no especifica el número de dimensiones, que es irrelevante para nuestros propósitos presentes y puede variar de un problema a otro.

Es común referirse a (3.16) como la *propiedad* (o *condición*) *de ortonormalidad*. En el caso de los sistemas degenerados, mediante una aplicación del método de ortogonalización de Schmidt puede demostrarse que siempre es posible construir un sistema de funciones degeneradas mutuamente ortogonales, por lo que el resultado (3.16) es general.

Hemos demostrado que con la definición dada del producto interno las eigenfunciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger constituyen un conjunto de funciones ortonormales; es posible demostrar también que el conjunto es completo.[6] Esto significa, en particular, que cualquier función $f(x)$ suficientemente bien comportada y que satisfaga las mismas condiciones de frontera que las φ_n puede ser representada en términos de ellas en la forma

$$f(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x) \tag{3.17}$$

en el dominio de las φ_n. Los coeficientes a_n del desarrollo son constantes y se calculan multiplicando (3.17) por φ_k^* e integrando,

$$\int \varphi_k^*(x) f(x)\, dx = \sum_n a_n \int \varphi_k^* \varphi_n\, dx,$$

pues con la ayuda de la propiedad de ortonormalidad (3.16) este resultado se reduce a:

$$a_k = \int \varphi_k^*(x) f(x)\, dx. \tag{3.18}$$

El desarrollo (3.17) con los coeficientes a_n dados por (3.18) converge en la media a $f(x)$ en el dominio de definición; para funciones continuas, la serie y $f(x)$ son iguales en dicho dominio. La propiedad de constituir un conjunto completo de funciones ortonormales, que es la que nos permite hacer el desarrollo (3.17), es una de las características matemáticas más importantes de las eigenfunciones de Schrödinger y será fundamental para desarrollos posteriores. Un ejemplo concreto de desarrollo en serie en términos de un conjunto completo de funciones ortonormales es el desarrollo de Fourier. Las fórmulas para desarrollar en serie de Fourier no son sino un caso particular de (3.17) y (3.18), como el lector puede fácilmente comprobar.

Para la lectura de los resultados anteriores es muy conveniente introducir una interpretación geométrica, que es una generalización de la representación de vectores en el espacio euclidiano tridimensional al caso de n dimensiones (con n posiblemente infinita). Para ello consideremos que cada φ_n es un vector unitario (la norma = 1 se sigue de la ecuación (3.15)) orientado en la dirección n de un espacio vectorial (complejo) abstracto. La ecuación (3.17) representa entonces el desarrollo del vector $f(x)$ en este espacio en términos de los vectores unitarios φ_n. Como a_n representa

[6] Véase, por ejemplo, H. Margenau y G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry,* Van Nostrand, Nueva York, 1956 (2a. ed.), sección 8.2. Como ya se señaló, las propiedades de las eigenfunciones y de los eigenvalores de la ecuación de Schrödinger son un resultado del hecho de que ésta es un caso particular de la ecuación de Sturm-Liouville. El estudiante interesado en estos temas (incluyendo el método de ortogonalización de Schmidt) puede consultar el mismo libro de Margenau y Murphy (y el volumen *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica,* PMQ en lo sucesivo). Este problema se estudia con más detalle en varios textos de mecánica cuántica, como, por ejemplo, el Merzbacher, sección 8.4.

ahora la componente de f en la dirección n, la expresión (3.18) debe ser interpretada como el producto escalar $(\varphi_n(x), f(x))$ de φ_n y f,

$$(\varphi_n(x), f(x)) = \int \varphi_n^*(x) f(x)\, dx,$$

lo que es consistente con la definición dada anteriormente del producto interno. Este espacio vectorial lineal normado construido con base en las eigenfunciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger corresponde a lo que se llama un *espacio de Hilbert*. Más adelante (en el capítulo 8 y en la sección 10.7) tendremos amplia oportunidad de volver a este tema, ya que la noción del espacio de Hilbert será de gran utilidad para el desarrollo del formalismo cuántico.

Como ilustración derivaremos un teorema importante, el llamado *teorema de desarrollo*. Sean $f(x)$ y $g(x)$ dos funciones arbitrarias de x, $a < x < b$. Desarrollando en términos de un conjunto completo de funciones ortonormales $\{\varphi_n\}$ en (a, b) tendremos

$$f(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x), \qquad g(x) = \sum_n b_n \varphi_n(x), \tag{3.19a}$$

donde

$$a_n = \int_a^b \varphi_n^*(x) f(x)\, dx, \qquad b_n = \int_a^b \varphi_n^*(x) g(x)\, dx. \tag{3.19b}$$

Al sustituir (3.19b) en (3.19a) y utilizar (3.16) obtenemos que

$$(f, g) = \int_a^b f^*(x) g(x)\, dx = \sum_{n,n'} a_n^* b_{n'} \int_a^b \varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x)\, dx = \sum_{n,n'} a_n^* b_{n'} \delta_{nn'}.$$

Efectuando la suma sobre la delta de Kronecker obtenemos el *teorema de desarrollo:*

$$\int_a^b f^*(x) g(x)\, dx = \sum_n a_n^* b_n. \tag{3.19c}$$

En el caso particular en que el desarrollo (3.19a) sea de Fourier, este resultado se conoce como *teorema de Parseval*.

Una forma alternativa de escribir (3.19c) frecuente en la literatura se obtiene reescribiendo las ecuaciones (3.19b) en la forma

$$b_n = (\varphi_n, g), \qquad a_n^* = (\varphi_n, f)^* = (f, \varphi_n);$$

y al sustituir en la ecuación (3.19c) queda

$$(f, g) = \sum_n (f, \varphi_n)(\varphi_n, g), \tag{3.19d}$$

en donde

$$(f, g) = \int_a^b f^*(x) g(x)\, dx \tag{3.20}$$

es el producto interno de las funciones f y g.

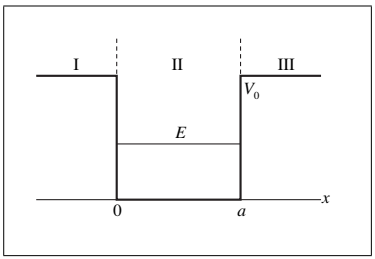

Figura 3.2. *Pozo rectangular finito. E representa la energía de la partícula atrapada, que es menor que la altura del pozo, V_0; a es la anchura del pozo.*

Un caso particular del teorema tiene gran importancia para nosotros, pues permite interpretar los coeficientes a_n del desarrollo (3.17) cuando $f(x)$ representa una función de onda $\psi(x)$,[7]

$$\psi(x) = \sum a_n \varphi_n(x). \tag{3.21a}$$

En (3.19c) ponemos $f = g = \psi$; entonces $a_n = b_n$ y resulta

$$\int |\psi|^2 \, dx = \sum_n |a_n|^2;$$

usando la condición de normalización se sigue que

$$\sum_n |a_n|^2 = 1. \tag{3.21b}$$

Este resultado muestra que si la función de onda ψ es una superposición de eigenfunciones φ_n con coeficientes a_n, ecuación (3.21a), entonces $|a_n|^2$ debe interpretarse como la contribución del estado φ_n a la densidad (o a la densidad de probabilidad) de partículas en el estado ψ. En otras palabras, a_n es la amplitud de probabilidad del estado φ_n contenida en el estado ψ. La consistencia de esta interpretación se confirmará con los desarrollos posteriores.[8]

3.4. Pozo de potencial rectangular infinito

Con el objeto de ilustrar y reforzar las conclusiones de las secciones anteriores, es conveniente estudiar un problema simple, pero de interés físico. Imaginemos un electrón atrapado por un potencial (lo que se llama en general un *pozo de potencial*); de acuerdo con el estudio anterior, los estados estacionarios tendrán un espectro discreto de energía. Para ver cómo se alcanza este resultado y determinar el espectro, modelaremos el potencial en la forma más simple posible, de tal manera que el problema matemático se simplifique al máximo, pero que conserve los elementos físicos esenciales. Consideraremos por lo tanto el problema unidimensional de un pozo rectangular como el mostrado en la figura 3.2, que es soluble en términos de

[7] Dada la base $\{\varphi_n(x)\}$ podemos decir que el conjunto de coeficientes a_n *representa* la función $\psi(x)$ en esta base, en el sentido de que conocer $\{a_n\}$ equivale a conocer $\psi(x)$. Está claro que para diferentes bases tal conjunto de coeficientes será diferente, y constituye una diferente *representación* de la misma función $\psi(x)$. Este punto de vista será muy importante más adelante y lo habremos de desarrollar con detenimiento (principalmente en el capítulo 8); aquí lo enunciamos sólo de manera circunstancial con la intención de aprovechar este primer encuentro con la idea.

[8] Véase, por ejemplo, el análisis que sigue a la ecuación (8.4).

funciones elementales. Para que los electrones estén atrapados, deberemos tomar $E < V_0$. El potencial está dado por

$$V = \begin{cases} 0, & \text{si } x \in (0,a), \\ V_0, & \text{si } x \notin (0,a). \end{cases}$$

La ecuación estacionaria unidimensional de Schrödinger es

$$\varphi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\varphi = 0,$$

en donde φ' representa la derivada de φ respecto de x. Debido a las discontinuidades de la derivada del potencial, es conveniente dividir el estudio del problema en las tres regiones mostradas en la figura 3.2. Introducimos los parámetros k y q, ambos positivos, dados por

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E, \qquad q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E), \quad 0 < E < V_0. \tag{3.22}$$

Ahora podemos escribir la ecuación por regiones e integrar para obtener su solución.

Región I $(x \leq 0)$:

$$\varphi_I'' - q^2\varphi_I = 0; \qquad \varphi_I = A_1 e^{-qx} + B_1 e^{qx}.$$

Región II $(0 < x < a)$:

$$\varphi_{II}'' + k^2\varphi_{II} = 0; \qquad \varphi_{II} = A_2 \operatorname{sen} kx + B_2 \cos kx. \tag{3.23a}$$

Región III $(x \geq a)$:

$$\varphi_{III}'' - q^2\varphi_{III} = 0; \qquad \varphi_{III} = A_3 e^{q(x-a)} + B_3 e^{-q(x-a)}.$$

En cada caso hemos escrito la solución general en una forma conveniente; imponemos ahora las condiciones propias del problema. Como φ_I está definida para $x < 0$, no resulta acotada si $A_1 \neq 0$, por lo que debemos tomar $A_1 = 0$. Análogamente, $A_3 = 0$ para que φ_{III} sea acotada. Obtenemos así

$$\begin{aligned} \varphi_I &= B_1 e^{qx}, \quad x \leq 0, \\ \varphi_{II} &= A_2 \operatorname{sen} kx + B_2 \cos kx, \quad 0 < x < a, \\ \varphi_{III} &= B_3 e^{-q(x-a)}, \quad x \geq a. \end{aligned} \tag{3.23b}$$

Es necesario ahora *empatar*[9] las soluciones, es decir, asegurar la continuidad de φ y de φ' en $x = 0$ y $x = a$ para garantizar que los tres pedazos φ_K sean partes de la misma función. Para ello, debemos exigir que

$$\varphi_I(0) = \varphi_{II}(0); \qquad \varphi_{II}(a) = \varphi_{III}(a) \tag{3.24}$$

[9] Se usan también los términos *coser* o *empalmar*.

y que

$$\varphi_I'(0) = \varphi_{II}'(0); \qquad \varphi_{II}'(a) = \varphi_{III}'(a). \tag{3.25}$$

La solución completa de este problema y de otros similares se estudia en el capítulo 6, por lo que aquí nos limitaremos al caso más simple posible, que ocurre cuando $V_0 \to \infty$. En este límite q es infinita (véase la ecuación (3.22)), por lo que φ_I y φ_{III} son, ambas, nulas. La función de onda queda entonces concentrada dentro del pozo,

$$\varphi = \begin{cases} 0, & x \le 0 \\ \varphi_{II}, & 0 < x < a \\ 0, & x \ge a. \end{cases} \tag{3.26}$$

Las condiciones de continuidad de φ, ecuación (3.24), se reducen ahora a

$$\varphi_{II}(0) = B_2 = 0; \qquad \varphi_{II}(a) = A_2 \operatorname{sen} ka + B_2 \cos ka = 0.$$

De estas ecuaciones se sigue que φ_{II} se reduce a $\varphi_{II} = A_2 \operatorname{sen} kx$, por lo que $A_2 \neq 0$ (para que existan soluciones no triviales). Ahora de la segunda se sigue que k debe ser tal que se cumpla que $\operatorname{sen} ka = 0$; luego k puede tomar sólo los valores:

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots, \tag{3.27}$$

(*cf.* el problema ilustrativo 1.1 con $J = 2\hbar ka = hn$). La solución $n = 0$ debe ser excluida porque la ecuación de Schrödinger se reduce para $k^2 = 0$ a $\varphi'' = 0$, cuya solución $\varphi = Ax + B$ se anula idénticamente debido a las condiciones de frontera. Al sustituir este resultado en (3.22) encontramos los eigenvalores de la energía:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2. \tag{3.28}$$

Con esto hemos confirmado que el espectro de energía es discreto para los estados ligados del pozo.[10] Las eigenfunciones son (cambiamos el nombre de la constante de normalización):

$$\varphi_n = A_n \operatorname{sen} \frac{\pi n}{a} x. \tag{3.29}$$

A_n la fijamos de la condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n|^2 \, dx = 1,$$

que en este caso se reduce a

$$|A_n|^2 \int_0^a \operatorname{sen}^2 \frac{n\pi}{a} x \, dx = \tfrac{1}{2} a |A_n|^2 = 1;$$

[10] En el caso $E > V_0$ (V_0 finita), en las tres regiones la función de onda es oscilatoria y permanece finita. Como φ no tiene que anularse en el infinito (las partículas que cruzan el potencial continúan indefinidamente su viaje), disponemos del conjunto completo de constantes de integración (6), por lo que el número de condiciones (4 de continuidad y 1 de normalización) resulta menor que el de constantes por determinar y existen soluciones para k y q arbitrarias. El espectro resulta así continuo.

tomando a A_n como real (es decir, fijando como 0 la fase en el factor arbitrario $e^{i\alpha}$ de la expresión $A_n = |A_n|e^{i\alpha}$), se obtiene

$$A_n = \sqrt{\frac{2}{a}}. \tag{3.30}$$

De esta forma vemos que la función de onda del estado n dentro del pozo es

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi}{a} x, \tag{3.31}$$

y es nula fuera de él. Debido a la discontinuidad infinita del potencial, en este caso no podemos satisfacer las condiciones de continuidad de la derivada de φ, ecuación (3.25). En el capítulo 5 analizaremos con más detenimiento esta situación y la explicaremos en términos físicos.

El estado base del sistema corresponde por definición al estado de mínima energía; en este caso es el estado con $n = 1$ y energía $E_1 = \pi^2\hbar^2/2ma^2$, con los electrones distribuidos dentro del pozo con la densidad lineal:

$$\rho_1 = \varphi_1^2 = \frac{2}{a} \operatorname{sen}^2 \frac{\pi x}{a},$$

la que tiene su máximo en el centro del pozo. Los estados excitados φ_n, con $n > 1$, poseen *nodos* (puntos en donde la densidad de electrones es nula) y los electrones tienden a concentrarse en las zonas entre ellos (figura 3.3). Puede demostrarse que este comportamiento es genérico: a cada nuevo estado excitado corresponde un nodo adicional de la función de onda y mayor energía; el estado base es el único estado sin nodos dentro del pozo.

Es posible convencernos de esto desde un punto de vista intuitivo mediante el siguiente argumento. El término de la ecuación de Schrödinger que contiene el laplaciano es proporcional a la energía cinética, pues es proporcional a la diferencia $E - V$; por otro lado, el laplaciano, siendo una segunda derivada, es proporcional en cada punto a la curvatura de la función de onda. Entre más nodos tenga la función de onda, mayor será la curvatura, y será también mayor la energía del sistema. Al invertir el argumento obtenemos la conclusión buscada. En particular, el estado de mínima energía será el de mínima curvatura en promedio, es decir, el estado sin nodos; conforme pasamos de un eigenestado de energía al siguiente, la función de onda adquiere un nodo adicional. Este tema se amplía un poco en los problemas ilustrativos.

Los resultados anteriores son sorprendentes, pues la presencia de nodos con probabilidad de presencia nula de las partículas es inesperada, al menos según la perspectiva clásica. Tenemos aquí un ejemplo muy ilustrativo de los efectos del comportamiento ondulatorio de los electrones: las dos ondas que se propagan y reflejan sucesivamente en las paredes, e^{ikx} y e^{-ikx}, producen la onda estacionaria $\operatorname{sen} kx$ al superponerse e interferirse.[11] Como en el caso de la cuerda vibrante, los

[11] Para ver esto basta reescribir la ecuación (3.23b) en la forma $\varphi(x) = (1/2)(B_2 - iA_2)e^{ikx} + (1/2)(B_2 + iA_2)e^{-ikx} \equiv ae^{ikx} + a^*e^{-ikx}$. Vemos que la función de onda $\psi = e^{-i\omega t}\varphi(x)$ describe la superposición de una onda $ae^{-i(\omega t - kx)}$ que se propaga hacia la derecha con velocidad de fase ω/k y otra $a^*e^{-i(\omega t + kx)}$ que se propaga con la misma velocidad de fase, pero hacia la izquierda.

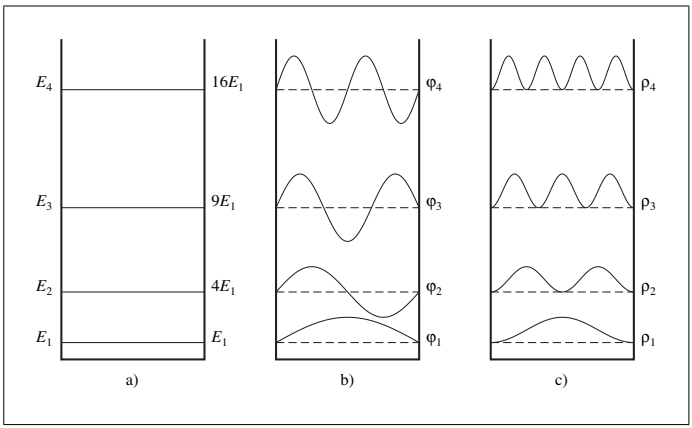

Figura 3.3. *En* (a) *se ilustran los primeros niveles de energía del pozo infinito en unidades de la energía del estado base; en* (b)*, las correspondientes amplitudes y en* (c)*, la densidad esperada de electrones dentro del pozo. Debido a la repulsión infinita de los electrones por las paredes, no se encuentran electrones en su inmediata vecindad. Para estados altamente excitados ($n \to \infty$) la distribución (de grano grueso) de electrones dentro del pozo tiende a confundirse con la continua, aunque hay rápidas oscilaciones, cuyo número crece indefinidamente.*

estados *estacionarios* que pueden darse son los que cumplen la condición $(\lambda/2)n = a$, o sea $k = p/\hbar = 2\pi/\lambda = \pi n/a$, que es la ecuación (3.27). En el caso de la cuerda, la condición de estacionaridad determina el espectro de frecuencias; en el caso del pozo cuántico es el espectro de energías el que queda determinado.

Podemos hacer un intento de entender estos resultados desde la perspectiva de la interpretación de ensemble de la siguiente manera. Las partículas se localizan en regiones inconexas, desplazándose con igual probabilidad hacia la derecha (componente e^{ikx}, momento $+\hbar k$) o hacia la izquierda (componente e^{-ikx}, momento $-\hbar k$), lo que produce un flujo *efectivo* nulo en *todos* los puntos del interior del pozo. En la sección 5.2 tendremos la oportunidad de verificar la consistencia de este punto de vista. Como una partícula (entendida como una estructura más o menos localizada) no puede tener simultáneamente ambos valores de momento y mantener su individualidad, debe tratarse de diferentes partículas, es decir, de un ensemble. La alternativa ortodoxa, que es la usual, ve aquí una instancia de la necesidad de visualizar el electrón como una onda, que se considera repartida (para *cada* electrón) en todo el interior del pozo, según la amplitud de onda. Obsérvese que sólo si se acepta la interpretación de ensemble se logra la consistencia con el límite clásico, pues no hay duda alguna de que en el caso clásico la coexistencia en cada punto de los dos momentos exige que se hable de un ensemble y no de una sola partícula. Este argumento fue usado por Einstein en 1953 en un último (e inútil) esfuerzo por convencer a Born de la necesidad lógica de la interpretación de ensemble de la mecánica cuántica.[12]

[12] La descripción anterior deja sin respuesta el problema del mecanismo capaz de confinar a las partículas en regiones inconexas del espacio accesible, es decir, de posibles causas que se repiten periódicamente dentro del pozo y confinan a las partículas entre los nodos. Está claro que

Para estados altamente excitados ($n \to \infty$) la distribución de electrones dentro del pozo posee un número enorme de nodos, pero su envolvente (un segmento de recta) tiende a confundirse con la continua (una distribución *uniforme*). La presencia de estas oscilaciones muestra que la distribución cuántica no converge con la clásica punto por punto en el límite de números cuánticos grandes. Sin embargo, si consideramos la probabilidad de que la partícula se presente en un intervalo pequeño $\Delta x \ll a$ (esto es lo que hemos llamado una descripción de grano grueso) obtenemos

$$P(x_1 < x < x_1 + \Delta x) = \int_{x_1}^{x_1+\Delta x} |\psi(x)|^2 \, dx = \frac{2}{a} \lim_{n\to\infty} \int_{x_1}^{x_1+\Delta x} \operatorname{sen}^2 \frac{\pi n}{a} x \, dx$$
$$= \frac{2}{a} \int_{x_1}^{x_1+\Delta x} \frac{1}{2} \, dx = \frac{\Delta x}{a},$$

que es el resultado clásico. La lección que debemos extraer de este sencillo cálculo es, sin embargo, muy importante: los resultados cuánticos no necesariamente convergen de manera directa con los clásicos en el límite de números cuánticos grandes, aunque cierta convergencia de grano grueso pueda darse.

3.5. No degeneración de los estados ligados unidimensionales

Sean ψ_1 y ψ_2 dos eigenfunciones estacionarias que corresponden al mismo eigenvalor E de la energía; en el caso unidimensional podemos escribir

$$E\psi_1 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi_1, \tag{3.32a}$$

$$E\psi_2 = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \right) \psi_2. \tag{3.32b}$$

Al multiplicar la primera por ψ_2 y la segunda por ψ_1 y al restar obtenemos

$$E\psi_2\psi_1 - E\psi_1\psi_2 = 0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\psi_2 \frac{d^2\psi_1}{dx^2} - \psi_1 \frac{d^2\psi_2}{dx^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} \left(\psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} - \psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} \right).$$

De aquí se sigue mediante una integración que

$$\psi_2 \frac{d\psi_1}{dx} - \psi_1 \frac{d\psi_2}{dx} = \text{const.}$$

Si existe un punto para el cual ψ_1 y $d\psi_1/dx$ se anulan simultáneamente, la constante será cero y se tendrá que

$$\frac{1}{\psi_2} \frac{d\psi_2}{dx} = \frac{1}{\psi_1} \frac{d\psi_1}{dx}, \tag{3.33}$$

pensar en estos términos exige la introducción de elementos físicos no incluidos en la descripción física actual. Un ejemplo de teoría física que incorpora este tipo de posibilidades se estudia en el capítulo 23.

con solución

$$\psi_2 = a\psi_1, \tag{3.34}$$

en donde a es una constante arbitraria; luego las dos funciones ψ_1 y ψ_2 son la misma función de onda una vez realizada la normalización. Concluimos que en un problema unidimensional, si la función de onda y su primera derivada espacial se anulan simultáneamente en algún punto, entonces el estado no es degenerado. En particular, en el caso de un sistema ligado unidimensional tanto ψ como $d\psi/dx$ se anulan en el infinito; luego los estados ligados unidimensionales no presentan degeneración.

Podemos entender el origen del resultado anterior de la siguiente manera. Lo que hemos denotado como un índice n representa en realidad, en el caso de más de una dimensión, un conjunto $\{n_i\}$ de índices, uno por cada movimiento independiente, y la energía resulta en general una función de estos índices. Por ejemplo, en un caso sencillo la energía podría depender del número $n = n_1 + n_2$; cada una de las diversas combinaciones de n_1 y n_2 que dan la misma n corresponde obviamente a la misma energía, pero a diferentes funciones de onda. En el caso unidimensional esta posibilidad simplemente no puede darse.

De las expresiones anteriores se puede concluir también que la función de onda se puede escoger que sea real en el caso estudiado. Para demostrar esto, hacemos $\psi_1 = \psi$ y $\psi_2 = \psi^*$ en las ecuaciones (3.32) —lo que es permitido por ser E y V reales—; entonces de (3.34) concluimos que $\psi^* = a\psi$, resultado que muestra que hasta un factor arbitrario de fase que puede tomarse como la unidad, $\psi^* = \psi$. El interés de este resultado estriba en que, como veremos en el capítulo 5, a una función de onda real corresponde un flujo nulo de partículas. Así, hemos demostrado que en los estados estacionarios ligados unidimensionales no hay flujo de partículas.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 3.1. *Estudie el comportamiento asintótico de la función de onda de un problema unidimensional según la hipótesis de que $V(x)$ tiende a una constante finita cuando $|x| \to \infty$ (nótese que esta condición corresponde a la situación física real). Dé una interpretación geométrica del resultado.*

Solución. Basta estudiar el caso $x \to \infty$, pues para $x \to -\infty$ la situación es enteramente análoga. Llamemos V_0 al valor de $V(x)$ en el infinito. Dado un valor de E, pueden ocurrir dos casos según sea el signo de $E - V_0$; estudiaremos cada uno por separado.

a) $E - V_0 < 0$. En la región asintótica podemos aproximar la ecuación de Schrödinger mediante la ecuación

$$\psi'' - q^2\psi = 0,$$

y considerar que q es esencialmente constante con un valor dado por

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E).$$

Las soluciones particulares de esta ecuación son los exponenciales e^{qx} y e^{-qx}; por lo tanto, la solución asintótica convergente será un exponencial decreciente. Este resultado puede interpretarse geométricamente notando que si $\psi > 0$, también

$\psi'' = q^2\psi > 0$, y la curva de ψ resulta cóncava hacia arriba (figura 3.4a); análogamente, si ψ es negativa, la curva es cóncava hacia abajo (figura 3.4b). Los exponenciales poseen evidentemente estas propiedades (su pendiente crece o decrece monótonamente).

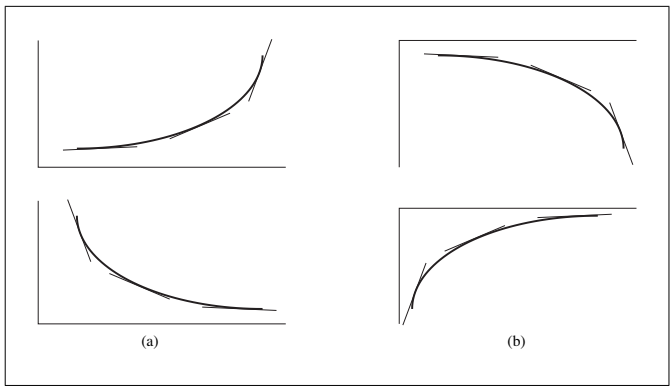

Figura 3.4.

b) $E - V_0 > 0$. Procediendo como en el caso anterior, aproximamos la ecuación de Schrödinger en la región asintótica mediante la expresión

$$\psi'' + k^2\psi = 0,$$

en donde la k se toma como una constante que se determina de la expresión

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0).$$

Las soluciones de esta ecuación son funciones periódicas de la forma general $A\cos(kx+\theta)$. Podemos interpretar en términos geométricos el resultado notando que, en este caso, $\psi'' = -k^2\psi$; por lo tanto, cuando ψ es positiva, ψ'' es negativa y ψ tiende a decrecer, hasta hacerse negativa; pero en el caso opuesto, cuando ψ es negativa, ψ'' es positiva y ψ tiende a crecer, hasta hacerse positiva (véase la figura 3.5); la combinación de estos efectos produce oscilaciones acotadas. En un análisis más realista, k será una función lentamente variable y no una constante, lo que modifica los detalles (la longitud de onda de de Broglie varía con la posición), pero no el comportamiento cualitativo.

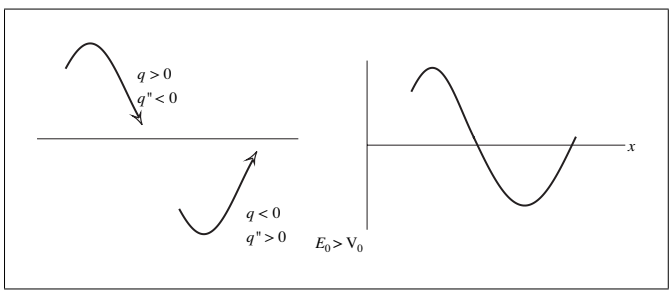

Figura 3.5.

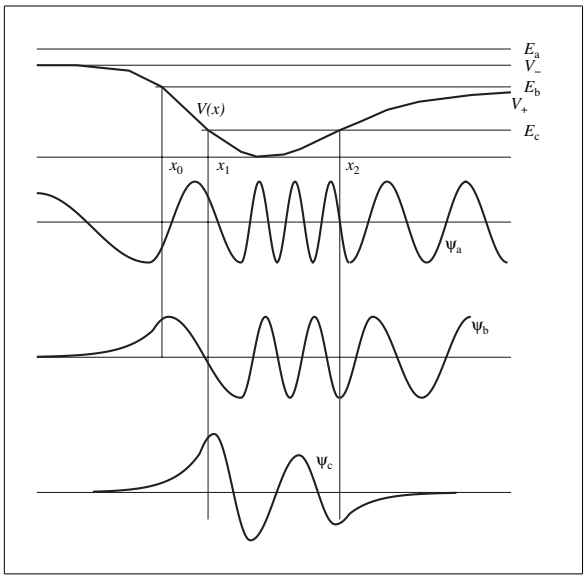

Figura 3.6.

Problema ilustrativo 3.2. *Utilice los resultados del problema anterior para establecer la relación entre el carácter del espectro de energías (discreto o continuo) y el valor de la energía. Determine además si el sistema se encuentra o no en un estado ligado.*

Solución. Para concretar ideas, supondremos que el potencial toma el valor V_- en $x = -\infty$ y el valor V_+ en $x = +\infty$, con $V_- > V_+$ (véase la figura 3.6). Analizaremos tres casos, dependiendo del valor de la energía.

a) $E = E_a > V_-$. En la ecuación de Schrödinger $\psi'' + k^2(x)\psi = 0$, y $k^2(x)$ es siempre positiva, por lo que ψ es oscilatoria y finita en todo el plano. Puesto que esta ψ es siempre aceptable, el espectro es continuo. Además, como ψ no se anula en el infinito, el sistema no es ligado (existe una probabilidad apreciable de que la partícula se encuentre a distancias arbitrarias del origen).

b) $V_- > E = E_b > V_+$. Sea x_0 el punto donde $E_b = V(x)$ (véase la figura 3.6); éste es un punto clásico de retorno. A la derecha de x_0 la función de onda es oscilatoria (con longitud de onda variable, en general); a la izquierda de x_0, $E - V$ es negativa y la función de onda es exponencial; si escogemos como solución *particular* el exponencial decreciente, obtendremos una función de onda que es finita en todo punto. Esta función de onda es aceptable y corresponde, por lo tanto, a un espectro continuo. Como en el caso anterior, el sistema no es ligado, debido a que ψ se mantiene finita en el infinito.

c) $E = E_c < V_+$. En este caso existen dos puntos clásicos de retorno, x_1 y x_2 (véase la figura); entre estos dos puntos, ψ es oscilatoria ($E > V$), pero a la izquierda de x_1 y a la derecha de x_2 tiene un comportamiento análogo al exponencial. Si en estas condiciones se logra encontrar soluciones continuas, con primera derivada continua y que se anulan en el infinito, ellas serán aceptables y habrá estados estacionarios, que serán ligados (el número de partículas a distancias arbitrariamente grandes es despreciable).

La condición de que la función de onda se anule en ambos extremos es la que nos conduce a la existencia de soluciones sólo para un espectro discreto. Para ver esto, supongamos que hemos escogido una solución particular adecuada que decrece cuando $x \to \infty$; nuestro problema es ahora escoger la solución particular para $x > x_2$ que se anula en el infinito. Para concretar ideas, supongamos que, en x_2, ψ es positiva; en este caso, la solución buscada será cóncava hacia arriba, pues $\psi'' = q^2\psi$. Esta misma ecuación muestra que la curvatura depende de la energía que pasa por q^2, por lo que pueden presentarse tres casos:

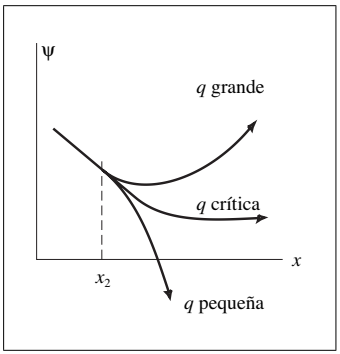

Figura 3.7.

I. demasiada curvatura y entonces la función de onda se dispara hacia arriba (véase la figura 3.7);
II. poca curvatura, que permite que la función de onda logre cruzar el eje x y se haga negativa; a partir de este punto, ψ se hace cóncava hacia abajo y la función de onda se dispara exponencialmente hacia $-\infty$;
III. curvatura suficiente y adecuada o crítica para lograr que la función de onda toque el eje x en el infinito; en este caso, ψ tiende exponencialmente a cero en el infinito.

De los tres casos anteriores, sólo el último es aceptable; evidentemente, las soluciones con curvatura crítica corresponden a valores particulares de q^2, es decir, el espectro asociado a ellos es discreto. En el capítulo 7 tendremos oportunidad de analizar este tema desde posiciones más cercanas a las de Bohr y de Broglie.

Problema ilustrativo 3.3. *Demuestre que entre más nodos tiene una función de onda, mayor es su energía y viceversa.*

Solución. Consideremos dos funciones de onda ψ_1 y ψ_2, que se intersectan en un punto P (véase la figura 3.8); suponemos que ψ_2 tiene un número mayor de nodos que ψ_1. Ambas funciones satisfacen una ecuación de Schrödinger para el mismo potencial,

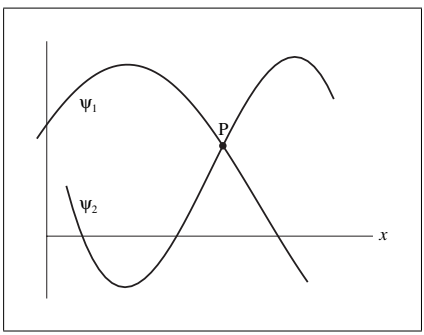

Figura 3.8.

$$\psi_1'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_1 - V)\psi_1 = 0, \qquad \psi_2'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E_2 - V)\psi_2 = 0.$$

Como en P ψ_2 tiene mayor curvatura que ψ_1, se cumple que

$$|\psi_2''| > |\psi_1''|;$$

se sigue entonces que

$$|(E_2 - V)\psi_2| > |(E_1 - V)\psi_1| \quad \text{en } P.$$

Puesto que ψ_1 y ψ_2 son iguales en P, la desigualdad anterior se reduce a $E_2 > E_1$. Como esto habrá de suceder en cualquier punto P de intersección, se sigue el resultado solicitado.

Problemas

3. 1. Una función dada $\psi(x)$, arbitraria pero periódica, está definida en el intervalo $(-\pi, \pi)$ en forma de serie de Fourier:

$$\psi(x) = \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{A_n}{\sqrt{\pi}} \cos nx + \frac{B_n}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen} nx \right).$$

Partiendo de las expresiones generales del texto y recurriendo a las propiedades de ortogonalidad de las funciones seno y coseno, obtenga los coeficientes A_0, A_n y B_n para esta $\psi(x)$.

3. 2. Obtenga la transformada integral de Fourier de las siguientes funciones:

a) La función cuadrada $F(x) = \begin{cases} a, & |x| \le d/2, \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$

b) El paquete de ondas $F(x) = \begin{cases} ae^{-iqx}, & |x| \le d/2, \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases}$

c) La distribución lorentziana $F(x) = \dfrac{\delta}{\pi} \dfrac{1}{\delta^2 + x^2}$

d) La distribución gaussiana $F(x) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}} e^{-x^2/2\Delta^2}$.

3. 3. Resolver una ecuación de eigenvalores $\hat{L}\psi = \lambda\psi$ significa determinar las eigenfunciones ψ que la satisfacen y cumplen ciertos requisitos, y los correspondientes valores propios λ. Resuelva los siguientes problemas de valores propios.

a) $\hat{L} = id/dx$, con la exigencia de que $\psi(x) = \psi(x + a)$, es decir, que ψ sea periódica con periodo a.
b) $\hat{L} = d/dx$, bajo la exigencia de que ψ sea finita. ¿Qué sucede si además se pide que $\psi(x) = \psi(x + s)$?
c) $\hat{L}_c$ es tal que $\hat{L}_c\psi(x) = \psi(-x)$.

Examine la ortogonalidad de las eigenfunciones en los tres casos anteriores.

3. 4. *Un pozo potencial unidimensional de anchura a y profundidad infinita contiene electrones; en un momento dado, la densidad de los electrones es triangular y simétrica, como se ilustra en la figura 3.9. Determine la constante de normalización y densidad máxima de partículas.

Exprese la función de onda en términos de las eigenfunciones obtenidas en la sección 3.4 para el pozo infinito. ¿Esperaría que este estado fuera estacionario? ¿Por qué?

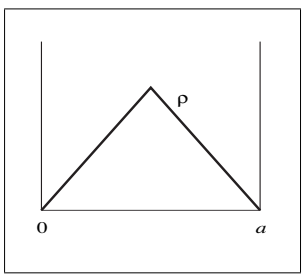

Figura 3.9.

3. 5. Tres funciones propias ψ_1, ψ_2 y ψ_3 de algún operador son linealmente independientes y degeneradas, pero no necesariamente ortogonales. Construya a partir de ellas tres combinaciones lineales, ortogonales y normalizadas. Las nuevas funciones ¿son eigenfunciones?, ¿son degeneradas?

3. 6. Se tienen partículas encerradas en una caja unidimensional de paredes infinitamente rígidas; el sistema se encuentra en un estado estacionario. Calcule el valor medio de x y x^2 como función de la energía.

Problemas adicionales

3. 1. Calcule la transformada de Fourier de un pulso rectangular de altura h y ancho d, centrado en $t = 0$. Verifique que el espectro no contiene las frecuencias $2\pi n/d$.

3. 2. Investigue qué tan realista puede ser modelar un átomo de hidrógeno con un pozo rectangular infinito unidimensional, suponiendo que la línea de emisión de 1 216 Å (que pertenece a la serie de Lyman, en el ultravioleta) ocurre debido a una transición del nivel $n = 2$ en el nivel $n = 1$. Utilice esta hipótesis para estimar el diámetro del átomo y compárelo con el valor correcto, 1.06 Å.

3. 3. Considere las funciones gaussiana $F(x)$ y su transformada de Fourier $\tilde{F}(k)$ dadas en el inciso *d)* del problema 3.2, y utilícelas para determinar la dispersión de las variables (conjugadas) x y k. Observe que se cumple el importante resultado $\sigma_x^2\sigma_k^2 = 1$. Considere ahora el paquete de ondas estudiado en el inciso *b)* del mismo problema y estime las correspondientes dispersiones, para mostrar que vale una relación similar a la anterior.

3. 4. En la ecuación de eigenvalores $\hat{L}\varphi(x_1, x_2) = \lambda\varphi(x_1, x_2)$ el operador $\hat{L}$ intercambia las variables x_1 y x_2. Determine qué propiedad general poseen las eigenfunciones de este problema y cuáles son los posibles valores propios.

3. 5. Un problema importante en mecánica cuántica es el de la partícula sujeta a una fuerza lineal restitutiva (el oscilador armónico). La ecuación de Schrödinger estacionaria para este problema, en una dimensión, tiene la forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\varphi'' + \frac{1}{2}kx^2\varphi = E\varphi,$$

donde k es la constante del oscilador. Se proponen soluciones de los siguientes tipos:

a) $\varphi = A_1 e^{ax^2} + A_2 e^{-ax^2}$, con a real y positiva,

b) $\varphi = (B_1 + B_2 x)\, e^{-bx^2}$, con b real y positiva.

Encuentre los valores que deben tener las constantes A_i, B_i, a y b para que estas funciones sean soluciones físicamente aceptables y estén normalizadas a la unidad. Encuentre el valor de E en cada caso, en términos de los parámetros del sistema.

3. 6. De acuerdo con el principio de correspondencia, los resultados de la teoría cuántica deben coincidir con los correspondientes de la física clásica en el límite de números cuánticos muy grandes. Demuestre que, cuando $n \to \infty$, la probabilidad de encontrar la partícula en un pozo de potencial infinito en un punto entre x y $x + dx$ es independiente de x, tal como predice la física clásica.

3. 7. Determine las funciones que satisfacen la ecuación de valores propios

$$\hat{A}f(x) = \lambda f(x),$$

cuando $\hat{A}$ es el operador que al aplicarse a una función la eleva al cuadrado.

3. 8. Considere una función $f(x)$ que puede ser integrada dos veces, y $\tilde{f}(k)$ su transformada de Fourier. Exprese la transformada de Fourier de $df(x)/dx$ y de $xf(x)$ en términos de $\tilde{f}(k)$.

4. La partícula libre

4.1. La partícula libre

El problema cuántico más simple es el de la partícula libre. Para simplificar aún más su estudio nos restringiremos aquí a una sola dimensión (la generalización al caso tridimensional es inmediata) y consideraremos inicialmente el caso estacionario, en el que todas las partículas del ensemble poseen la misma energía. En estas condiciones, la ecuación de Schrödinger es

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\varphi = 0.$$

En términos de un vector $\mathbf{k}$, que podemos definir alternativamente como el momento medido en un sistema de unidades en que $\hbar = 1$, o como el vector de onda asociado a la onda de de Broglie ($k = 2\pi/\lambda$, ver la ecuación (3.5)):

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{p}}{\hbar}, \tag{4.1}$$

cuya magnitud está dada por

$$k^2 = \frac{p^2}{\hbar^2} = \frac{2mE}{\hbar^2},$$

la ecuación de Schrödinger queda así:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + k^2\varphi = 0. \tag{4.2}$$

La solución general de esta ecuación es

$$\varphi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \tag{4.3}$$

donde las constantes A y B pueden depender de k. Con ayuda de la ecuación (3.2) escribimos ahora la solución completa, incluida la dependencia temporal,

$$\psi(x,t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} + Be^{-i(\omega t + kx)}. \tag{4.4}$$

El primer término del miembro derecho representa una onda plana que se propaga hacia la derecha con velocidad de fase $v_f = \omega/k$; la onda del segundo término se propaga hacia la izquierda. De esto se sigue que si nos restringimos al caso de las

partículas que se mueven hacia la derecha deberemos hacer que $B = 0$, con lo que la función de onda queda

$$\psi = Ae^{-i\omega t+ikx}. \tag{4.5}$$

Este resultado nos permite justificar la selección que hicimos al escribir la función de onda del caso estacionario en la forma de la ecuación (3.2). En efecto, si en vez de (3.2) hubiéramos escrito

$$\psi'(\mathbf{r}, t) = e^{i\omega t}\varphi'(\mathbf{r}),$$

el haz de partículas que se propaga hacia la derecha habría quedado representado por

$$\psi'(x, t) = A'e^{i\omega t-ikx}.$$

Pero ψ' no es sino la compleja conjugada de la ψ dada por la ecuación (4.5), por lo que la selección entre ambas alternativas se reduce a un simple cambio de nomenclatura, según el cual a lo que ahora llamamos ψ le llamaríamos ψ^*, y viceversa. Es evidente que este mero cambio de notación es físicamente insustancial, por lo que estamos en condiciones de adoptar la forma (3.2) sin pérdida de generalidad.

La solución (4.5) corresponde a una distribución de partículas uniforme y constante en el tiempo:

$$\rho = \psi^*\psi = |A|^2 = \text{const.} \tag{4.6}$$

Está claro que hemos hecho una simplificación excesiva de la descripción de la situación física: el espacio infinito no puede estar uniformemente lleno de partículas, pues ello exigiría que el número de partículas, el momento total, la energía total, etc., fueran infinitos. En la práctica, el haz de partículas es de duración finita y ocupa una región finita del espacio. Pero para limitar espacial y temporalmente el haz se requiere algún dispositivo (para conectar o desconectar el potencial de aceleración, abrir o cerrar un obturador, etc.) que permita o impida el paso de las partículas. Este dispositivo afecta necesariamente al menos las partículas de los extremos del haz. Estos y otros efectos inevitables se traducen en una dispersión de la energía y del momento en torno a sus valores centrales E y p y son tanto más notables cuanto más estrecho o breve se hace el haz. Un ejemplo esclarecedor de estos efectos se puede ver en el problema ilustrativo 4.3.

El análisis anterior muestra que la función de onda (4.5) puede describir en forma aproximada la situación física en la región del haz, pero definitivamente no es así fuera de ella, donde la función de onda correcta es esencialmente nula. En otras palabras, la función de onda que representa de modo más realista la situación física debe escribirse como sigue:

$$\psi = \begin{cases} Ae^{-i\omega t+ikx}, & \text{para } 0 \leq x \leq L, \\ 0, & \text{para } x \notin (0, L), \end{cases}$$

suponiendo que el haz uniforme se localiza en la región $0 \leq x \leq L$. Una manera simple de construir una función *continua* similar a la anterior consiste en superponer componentes que correspondan a todos los valores físicamente significativos de momento y energía, tomando cada componente con la debida amplitud y fase; la superposición debe garantizar que las ondas se interfieran constructivamente dentro del volumen ocupado por partículas, pero en forma destructiva fuera de él.

Una estructura de este tipo es lo que se llama un *paquete de ondas*.[1] En otras palabras, la función ψ que nos interesa *no* es función propia de la ecuación estacionaria de Schrödinger, sino una superposición de soluciones para diferentes valores del parámetro k (y los correspondientes valores de la energía). Supongamos que el momento de las partículas está distribuido en el intervalo (k_1, k_2) con amplitud $A(k)$; como para partículas libres $\omega = E/\hbar = \hbar k^2/2m$, el paquete de ondas queda representado por:

$$\psi(x,t) = \int_{k_1}^{k_2} A(k) \exp\left(-\frac{i\hbar k^2 t}{2m} + ikx\right) dk. \tag{4.7}$$

Nótese que este paquete evoluciona con el tiempo, por lo que su forma va cambiando conforme se propaga; puesto que contiene partículas más lentas y más rápidas que el promedio, las primeras se irán rezagando y las segundas se irán adelantando respecto del centro de masa del paquete, por lo que su anchura tiende a crecer con el tiempo. Éste es el fenómeno de *dispersión de los paquetes de ondas*.[2]

La fórmula (4.7) es un análisis de Fourier del paquete $\psi(x,t)$; la amplitud $A(k)$ es la amplitud con que la onda plana de momento $\hbar k$ y energía $\hbar^2 k^2/2m$ contribuye al paquete.[3] Si ψ se redujera a una onda plana monocromática que se extiende por todo el espacio, $A(k)$ sería diferente de cero sólo para el valor correspondiente de la variable k; sin embargo, para cualquier paquete de dimensiones finitas se requieren muchas componentes (en principio, un continuo de ellas) para sintetizarlo mediante una superposición de ondas planas. Esto significa que $A(k)$ es una función más o menos ancha de k; entre más ancha sea $A(k)$, más angosta resultará $\psi(x)$ y viceversa (véase el problema ilustrativo 4.3). Como cada componente de Fourier posee un momento y una energía bien definidos, comprobamos que cualquier paquete finito posee necesariamente componentes con momento y energía distribuidos con una anchura que no es nula. Más adelante (sección 4.5) tendremos oportunidad de determinar $A(k)$ a partir de las condiciones del problema.

La expresión (4.5) es mucho más simple que su contraparte más realista, ecuación (4.7), por lo que se le prefiere en las aplicaciones siempre que es posible, ya que ello facilita considerablemente el cálculo. Pero su uso introduce una dificultad matemática, pues dada la uniformidad de la distribución de partículas, la función de onda (4.5) no es de cuadrado integrable, es decir, no es normalizable:

$$\int |\psi|^2 \, dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty.$$

Por lo contrario, está claro que si la $A(k)$ utilizada para la construcción de un paquete se selecciona razonablemente, este problema no aparece, el número de

[1] Algunas propiedades de los paquetes de ondas se estudian en los problemas ilustrativos al final del capítulo.

[2] En su trabajo inicial, Schrödinger propuso interpretar la función de onda como si representara directamente al electrón, que se distribuye en cada caso en el espacio como lo expresa la propia función de onda. El hecho de que los paquetes de onda se dispersen continuamente en el espacio y puedan llegar a adquirir dimensiones arbitrariamente grandes fue el argumento por el cual esta interpretación no llegó a ser aceptada.

[3] Se trata, pues, de un análisis espectral de ψ en el espacio de momentos; la variable de Fourier es precisamente el momento (en unidades $\hbar = 1$).

partículas asociado al paquete es finito y la correspondiente función de onda es normalizable. Vemos que se trata de un problema generado por la idealización extrema en que se incurre al representar partículas libres con ondas planas que se extienden a todo el espacio (y todos los tiempos). Para resolver este problema formal creado por el uso de las ondas planas, aprovecharemos el hecho de que la condición de normalización tiene un alto grado de arbitrariedad. En realidad, se usan dos soluciones diferentes de este problema, es decir, dos formas alternativas de normalización de la onda plana, las cuales estudiamos a continuación. La selección entre uno u otro de estos métodos es arbitraria y suele estar dictada por razones de conveniencia o de costumbre.

4.2. Normalización de Born

La idea básica de este método consiste en considerar que el espacio en el cual se propaga la onda plana posee propiedades de periodicidad, es decir, que se le puede concebir como un conjunto de cajas iguales, una al lado de la otra, dentro de cada una de las cuales se repite precisamente lo que pasa en el laboratorio. Normalmente, se considera que las cajas tienen forma cúbica, arista L y se les llama *cubo de normalización;* terminados los cálculos que el problema pueda requerir se hace tender L al infinito. Esta proposición se puede justificar considerando que en realidad estamos interesados sólo en lo que pasa dentro del cubo de normalización, por lo que imponer restricciones a lo que sucede fuera de él no tiene consecuencias físicas. Además, al tomar el límite $L \to \infty$ se hace irrelevante la selección de las condiciones de frontera, por lo que, en particular, se les puede considerar periódicas. Como los resultados físicos suelen ser independientes del volumen de normalización si se escoge una L suficientemente grande, la operación de tomar el límite $L \to \infty$ suele ser trivial. Cabe señalar que la densidad de partículas $\rho = 1/L$ ($1/L^3 = 1/V$ en el caso tridimensional, siendo V el volumen de normalización) sí depende de L, pero se trata de una densidad relativa, normalizada en todos los casos a la unidad.

En el caso unidimensional, la condición de periodicidad se escribe:

$$\varphi(x) = \varphi(x + L).$$

Al introducir la expresión para la onda plana, la ecuación (4.5), obtenemos

$$Ae^{ikx} = Ae^{ik(x+L)},$$

lo que significa que

$$e^{ikL} = 1.$$

Esta condición se cumple si k tiene cualquiera de los valores

$$k = \frac{2\pi}{L}n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.8}$$

Por lo tanto, $p = \hbar k$ y la energía resultan discretos, y no forman un continuo. Sin embargo, está claro que en el límite $L \to \infty$ el espectro discreto de estas variables se confunde con el continuo. Por ejemplo, el incremento de k entre dos valores sucesivos de n, $\delta k = 2\pi/L \to 0$ cuando $L \to \infty$. Es importante notar que con este procedimiento se están eliminando los posibles efectos debidos a la presencia de

fronteras en el medio. Por ejemplo, si las partículas libres que se describen son electrones de conducción en un metal, se está modelando este último como si tuviera dimensiones infinitas.[4]

La condición de normalización se impone ahora a la función de onda dentro del cubo de normalización:

$$\int_{-L/2}^{L/2} |\psi|^2\, dx = |A|^2 \int_{-L/2}^{L/2} dx = |A|^2 L = 1.$$

Por conveniencia, consideremos que A es real y positiva, con lo que resulta $A = 1/\sqrt{L}$. Con esta convención, la función de onda de partícula libre es

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar} + \frac{ip_n x}{\hbar}\right), \tag{4.9a}$$

en donde

$$p_n = \hbar k_n = \frac{2\pi\hbar}{L} n, \qquad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} n^2. \tag{4.9b}$$

Es fácil comprobar que las funciones de onda $\varphi_n(x)$ obtenidas,

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(i\frac{2\pi n}{L} x\right), \tag{4.9c}$$

son ortonormales en $(-L/2, L/2)$, pues al integrar obtenemos

$$\int_{-L/2}^{L/2} \varphi_{n'}^* \varphi_n\, dx = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} e^{2i\pi(n-n')x/L}\, dx = \frac{\operatorname{sen} \pi(n-n')}{\pi(n-n')} = \begin{cases} 1, & n = n' \\ 0, & n \neq n'. \end{cases}$$

Al identificar el resultado final con la delta de Kronecker, vemos que es posible representarla en la forma

$$\delta_{nn'} = \frac{\operatorname{sen} \pi(n-n')}{\pi(n-n')}. \tag{4.10}$$

4.3. La función delta de Dirac

Como preparación para estudiar la normalización de la onda plana con el método de Dirac, primero estudiaremos informalmente algunas de las propiedades más importantes de la "función" delta de Dirac, que puede considerarse una generalización de la delta de Kronecker al caso de índices continuos.[5]

Sea $\{\varphi_n\}$ un conjunto completo de funciones ortonormales en el intervalo (a, b); desarrollamos la función arbitraria de cuadrado integrable $f(x)$, con $a < x < b$, en términos de las φ_n:

$$f(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x), \tag{4.11}$$

[4] Ejemplos simples de efectos de superficie sobre electrones por lo demás libres se estudian en el problema ilustrativo 7.3.

[5] En términos estrictos, no se trata de una función sino de una distribución, pues no es bien comportada y tiene sentido sólo dentro de un signo de integral. Los detalles matemáticos pueden verse en Butkov, *Mathematical Physics,* capítulo 6.

con

$$a_n = \int_a^b f(x)\varphi_n^*(x)\,dx, \tag{4.12}$$

según los resultados de la sección 3.3. Introducimos la segunda expresión en la primera y suponemos que podemos intercambiar la suma y la integral, para obtener

$$f(x) = \sum_n \varphi_n(x) \int_a^b \varphi_n^*(x')f(x')\,dx' = \int_a^b dx' f(x') \sum_n \varphi_n(x)\varphi_n^*(x').$$

Si definimos

$$\delta(x, x') = \sum_n \varphi_n(x)\varphi_n^*(x'), \tag{4.13}$$

obtenemos finalmente que

$$f(x) = \int_a^b \delta(x, x')f(x')\,dx'. \tag{4.14}$$

Este resultado es válido cualquiera que sea $f(x)$, lo que implica que la función δ definida en (4.13) debe poseer propiedades peculiares; podemos entender su estructura básica en la siguiente forma. Sea $\Delta(x - x')$ una función con valor $\Delta_0(x')$ si $|x - x'| < \epsilon$ y con valor cero si $|x - x'| > \epsilon$, donde ϵ es un número positivo arbitrariamente pequeño; una función de este tipo se ilustra en la figura 4.1. Para una $f(x)$ arbitraria podemos escribir, con x, x' en (a, b),

$$\int_a^b \Delta(x - x')f(x')\,dx' = \int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} f(x')\Delta_0(x')\,dx' = f(x)\int_{x-\epsilon}^{x+\epsilon} \Delta_0(x')\,dx' + O(\epsilon);$$

para escribir la última igualdad se hizo un desarrollo de Taylor de $f(x')$ alrededor de x. Si exigimos ahora que el área bajo la función Δ sea la unidad,

$$\int \Delta_0(x')\,dx' = 1,$$

obtenemos

$$\lim_{\epsilon\to 0} \int_a^b \Delta(x - x')f(x')\,dx' = f(x). \tag{4.15}$$

Al comparar con (4.14) vemos que podemos hacer la identificación

$$\delta(x, x') \equiv \delta(x - x') = \lim_{\epsilon\to 0} \Delta(x - x'). \tag{4.16}$$

Hemos escrito aquí la δ como función del argumento $x - x'$, pues del razonamiento anterior queda claro que esta función es diferente de cero sólo si sus dos argumentos coinciden, siendo nula en caso contrario. Podemos visualizar esta función como un impulso de anchura cero y altura infinita, con área igual a la unidad; la forma como llegamos a este límite es irrelevante, por lo que la función δ de Dirac puede adoptar formas explícitas muy diversas (más adelante tendremos oportunidad de revisar algunas de ellas). Con base en la ecuación (4.16), en lo sucesivo escribiremos la ecuación (4.14) en la forma

$$f(x) = \int_a^b f(x')\delta(x - x')\,dx', \quad a < x < b, \tag{4.17}$$

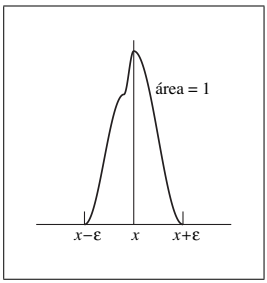

Figura 4.1. *Una posible función $\Delta(x-x')$. Si el área bajo la curva es 1, en el límite $\epsilon \to 0$ esta función tiende a la función $\delta(x-x')$ de Dirac.*

que expresa la propiedad integral más importante de la función δ. Si suponemos aquí que $f = 1$, se obtiene

$$\int_a^b \delta(x-x')\,dx' = 1, \tag{4.18}$$

que no es sino la condición de que el área bajo la curva sea la unidad. Nótese que en caso de que la variable x sea dimensional, la $\delta(x)$ tiene dimensiones de x^{-1}.

La fórmula (4.13), que expresa la función δ de Dirac en términos de un conjunto completo ortonormal de funciones, se llama *relación de completez* (o, más castizo, *completitud*)[6], de *cerradura* o de *clausura;* por definición, sólo un conjunto completo $\{\varphi_n\}$ cumple con ella. Es posible demostrar que $\delta^{(n)}(x-a)$, la derivada n-ésima de $\delta(x-a)$ respecto de x, posee la propiedad de que

$$\int f(x)\delta^{(n)}(x-a)\,dx = (-1)^n f^{(n)}(a). \tag{4.19}$$

Además, si x_i representa las raíces reales de la ecuación $y(x) = 0$ comprendidas dentro del intervalo de integración, se tiene

$$\int f(x)\delta[y(x)]\,dx = \sum_i \frac{f(x_i)}{\left|(dy/dx)_{x=x_i}\right|}, \tag{4.20a}$$

como se deduce de inmediato del hecho de que

$$\delta(y)\,dy = \delta(x)\,dx. \tag{4.20b}$$

En un espacio de más de una dimensión, la función delta se define como el producto de las $\delta(x_i)$. Por ejemplo,

$$\delta(\mathbf{x}-\mathbf{a}) = \delta(x_1-a_1)\delta(x_2-a_2)\delta(x_3-a_3). \tag{4.21}$$

Si se usan coordenadas no cartesianas ξ_i, de las reglas de cambio de variable de integración se sigue que

$$\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = \frac{1}{|J(x_i,\xi_i)|}\delta(\xi_1-\xi_1')\delta(\xi_2-\xi_2')\delta(\xi_3-\xi_3'), \tag{4.22}$$

[6] El término "completez", como suele usarse en nuestro medio, debe tomarse como un neologismo o un tecnicismo, pues es incorrecto, estrictamente hablando. El término castizo "completitud" es legítimo, aunque raro y ya consagrado en la literatura matemática en español; la palabra correcta, pero nunca usada en el presente contexto es "compleción". Los términos de los matemáticos, "cerradura" o "clausura", son perfectamente adecuados.

en donde $J(x_i, \xi_i)$ es el jacobiano de la transformación de coordenadas. La relación (4.20b) es un caso particular de esta fórmula.

Es fácil convencerse de que la expresión (4.17) corresponde a la generalización al caso continuo de las δ de Kronecker. Para convencernos de esto, supongamos que la variable x sólo puede tomar valores discretos n; la ecuación (4.17) se reduce en este caso a

$$f(n) = \sum_{n'=n_a}^{n_b} f(n')\delta(n - n'),$$

que es precisamente la propiedad de definición de la $\delta_{nn'}$ de Kronecker.

A modo de ejemplo, construimos a continuación una expresión explícita para la δ de Dirac, para lo que usaremos como conjunto completo $\{\varphi_n\}$ las soluciones de partícula libre obtenidas en la sección anterior:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(i\frac{2\pi n}{L}x\right). \tag{4.23}$$

De la relación de completez (4.13) aplicada a este conjunto, obtenemos

$$\delta(x - x') = \frac{1}{L}\sum_n \exp\left[i\frac{2\pi n}{L}(x - x')\right], \tag{4.24}$$

en donde la suma se extiende sobre todos los posibles valores de n, positivos y negativos. Un resultado no menos importante que el anterior se obtiene al pasar al límite de n continua ($L \to \infty$), lo que hacemos de la siguiente manera. Como $k_n = 2\pi n/L$, el mínimo incremento de k, que corresponde a $\Delta n = 1$, es $\Delta k = 2\pi/L$; por lo tanto

$$\lim_{L\to\infty} \frac{1}{L} = \lim_{\Delta k\to 0} \frac{\Delta k}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} dk.$$

Al introducir este resultado en (4.24) y cambiar la suma por una integral se obtiene

$$\delta(x - x') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')}\, dk. \tag{4.25}$$

Esta importante fórmula muestra muy claramente la estructura de la función δ: para $x - x' \neq 0$ el integrando oscila periódicamente y el área neta resultante es nula, pero cuando $x - x' = 0$, el lado derecho se reduce a $(2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} dk$, que es infinito. Empleando diferentes conjuntos de funciones ortogonales es posible construir otras representaciones integrales de la δ de Dirac.

Como ejemplo, utilizaremos la expresión (4.25) para construir la transformada integral de Fourier $\tilde{f}(k)$ de una función $f(x)$. Para ello basta escribir

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x')\delta(x - x')\, dx' = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dk f(x') e^{ik(x-x')},$$

resultado que podemos reescribir en la forma

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx}\, dk, \tag{4.26}$$

en donde

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx}\, dx. \tag{4.27}$$

En particular, al comparar (4.26) con (4.25) vemos que la δ de Dirac es la transformada de Fourier de una constante. Así queda en claro que el procedimiento seguido para llegar a (4.26) y (4.27) es aplicable para obtener otras transformadas integrales.

4.4. Normalización de Dirac

La función de onda no normalizada de partícula libre, la ecuación (4.5), la escribimos en la forma

$$\varphi_p(x) = A e^{ipx/\hbar}, \tag{4.28a}$$

en donde etiquetamos $\varphi(x)$ con el valor del parámetro p. Si empleamos la fórmula (4.25), vemos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*_{p'}(x)\varphi_p(x)\, dx = |A|^2\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[i\frac{x}{\hbar}(p-p')\right]\, d\frac{x}{\hbar} = 2\pi\hbar|A|^2\delta(p-p'). \tag{4.28b}$$

Si consideramos que $p = p'$, el resultado es infinito; ésta es precisamente la singularidad que obtuvimos antes al tratar de normalizar la función de onda (4.28a). Pero hay una diferencia esencial entre este resultado y el anterior, que consiste en que hemos explicitado la divergencia como una función δ, es decir, como una cantidad que sabemos manejar con el aparato desarrollado en la sección (4.3). Por lo tanto, ahora podemos considerar aceptable el infinito implícito en la expresión (4.28b). Este punto de vista nos conduce al método de normalización propuesto por Dirac.

De acuerdo con este método, la expresión (4.28b) debe asumirse tomarse como la condición de ortonormalidad de las funciones de partícula libre, por lo que solo resta darle a ésta una forma apropiada, la cual se obtiene asignando a la constante de normalización A el valor

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}, \tag{4.29}$$

para reducir la condición de ortonormalidad a su forma más simple:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*_{p'}(x)\varphi_p(x)\, dx = \delta(p-p'). \tag{4.30}$$

Esta expresión generaliza la condición de ortonormalidad (3.16) al caso del espectro continuo. Obsérvese que con este método se están aceptando como parte integral de la teoría funciones de onda que *no* son de cuadrado integrable; ésta será la única excepción admisible. Por otra parte, si reinterpretamos $\varphi_p(x)$ como una función de p con parámetro x, es decir, si escribimos

$$\phi_x(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left[i\frac{x}{\hbar}p\right], \tag{4.31}$$

la ecuación (4.30) adquiere la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*_x(p')\phi_x(p)\, dx = \delta(p-p'), \tag{4.32}$$

que es la extensión al caso de variable continua de la condición de completez (4.13). Las ecuaciones (4.30) y (4.32) proporcionan una manera de extender los métodos que se usan en el caso del espectro discreto a las funciones de partícula libre en el continuo.[7]

En resumen, la función de onda que describe una partícula libre normalizada a la Dirac es

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \tag{4.33}$$

o bien, introduciendo la dependencia temporal,

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-iEt/\hbar + ipx/\hbar}. \tag{4.34}$$

4.5. Propagador de partícula libre

Ya vimos en la sección 4.1 que el paquete de partícula libre más general se escribe en la forma (véase ecuación (4.7)):

$$\psi(x,t) = \int A(k) \exp\left(-\frac{i\hbar k^2 t}{2m} + ikx\right) dk, \tag{4.35}$$

con

$$k = \frac{p}{\hbar}, \qquad \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{E}{\hbar}. \tag{4.36}$$

Esta expresión nos permite estudiar la evolución temporal de un paquete de partículas libres que parte de condiciones iniciales arbitrarias. En efecto, suponiendo que las partículas están distribuidas inicialmente con la amplitud $\psi_0(x)$, determinamos $\psi(x,t)$ para toda $t > 0$ considerando que en $t = 0$ se suelta el sistema y se le permite evolucionar libremente; como la función de onda es continua debe cumplirse que

$$\psi(x,0) = \psi_0(x). \tag{4.37}$$

De la ecuación (4.35) se sigue que

$$\psi_0(x) = \int A(k) e^{ikx}\, dk, \tag{4.38}$$

es decir, que $A(k)$ es la transformada de Fourier de $\psi_0(x)$,[8]

$$A(k) = \frac{1}{2\pi} \int \psi_0(x) e^{-ikx}\, dx. \tag{4.39}$$

Al introducir esta expresión en (4.35) se obtiene

$$\psi(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi_0(x') \exp\left[-\frac{i\hbar k^2 t}{2m} - ik(x'-x)\right],$$

[7] En la sección 10.1 se amplía un poco el análisis de estos temas.

[8] El factor numérico que multiplica las integrales en la transformada de Fourier se define de varias formas, dependiendo del autor; en general utilizaremos las definiciones (4.26) y (4.27), pero nos referiremos a la transformada de Fourier o a su inversa según otras convenciones, es decir, con una precisión de hasta un factor numérico. Algo análogo haremos con el signo en el exponencial.

que podemos reescribir en la forma

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x,t|x',0)\psi_0(x')\,dx', \tag{4.40a}$$

en donde se introdujo la notación

$$K(x,t|x',t') = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[ik(x-x') - \frac{i\hbar k^2(t-t')}{2m}\right] dk. \tag{4.40b}$$

Si suponemos que aquí $p = \hbar k$ y usamos (4.34), esta expresión puede reescribirse en la siguiente forma, que resulta ser muy importante y representativa del caso general (*cf.* ecuación (5.22)),

$$K(x,t|x',t') = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_p(x,t)\psi_p^*(x',t')\,dp. \tag{4.41}$$

La ecuación (4.40a) dice que la función de onda $\psi(x,t)$ en un punto x en el tiempo t es la suma de todas las contribuciones de la distribución inicial $\psi_0(x')$ que se propagan desde cada punto x' hasta la x dada al tiempo t. Ello significa que la función $K(x,t|x',t')$ debe interpretarse como la amplitud de probabilidad de que la partícula libre haga una transición de la posición x' en t' a la posición x en el tiempo t, y se le llama *amplitud de transición* o *propagador de Feynman* (de partícula libre, en el caso presente). En términos matemáticos, el propagador es una función de Green, es decir, el núcleo de una transformación lineal integral que transforma el estado inicial en el estado final, como se sigue de (4.40a).

No es difícil convencerse de que el propagador es una función de onda. Para ello basta considerar el caso particular en que la amplitud inicial describe partículas concentradas en un punto x_0, por lo que escribimos

$$\psi_0(x') = \delta(x'-x_0). \tag{4.42}$$

Al introducir esta condición en (4.40a) obtenemos

$$\psi(x,t) = \int K(x,t|x',0)\delta(x'-x_0)\,dx' = K(x,t|x_0,0), \tag{4.43}$$

expresión que iguala la función de onda con el propagador. Este resultado verifica que el propagador es una solución de la ecuación de Schrödinger; de hecho, siendo una función de Green, es una solución fundamental de la ecuación de Schrödinger, que tiene la propiedad de reducirse a la función δ de Dirac para $\Delta t = 0$.[9] En efecto, con base en (4.25), de (4.40b) se sigue que para $t = t'$,

$$K(x,t|x',t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x')}\,dk = \delta(x-x'). \tag{4.44}$$

La expresión explícita para el propagador de partícula libre se obtiene calculando la integral indicada en (4.40b), lo que da:[10]

$$K(x,t|x_0,t_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t-t_0)}}\exp\left[\frac{im(x-x_0)^2}{2\hbar(t-t_0)}\right]. \tag{4.45}$$

[9] Este punto matemático, característico de las funciones de Green, se aclara en la siguiente sección.

[10] En la sección 5.3 se introduce el propagador de Feynman para el caso general de un potencial arbitrario. En la sección 9.8 se estudia el método de Feynman para calcular los propagadores.

Aquí se puso un t_0 arbitrario para lograr mayor generalidad. Tomando en esta expresión el límite $t \to t_0$ obtenemos otra representación de la δ de Dirac. Por su carácter fundamental el propagador contiene toda la información sobre la dinámica de un sistema, de donde se deriva su uso cada vez más extenso para el estudio de los sistemas cuánticos, incluyendo la teoría cuántica de campos. Por tanto,es difícil exagerar la importancia de este concepto.

*4.6. Funciones de Green y función delta de Dirac

La función δ de Dirac puede usarse ventajosamente en la construcción de las funciones de Green de ecuaciones diferenciales lineales. Aunque no es posible desarrollar este tema aquí, por su amplia utilización en la teoría cuántica se hace conveniente que se repase algún ejemplo de las técnicas respectivas. Con este propósito revisaremos un par de problemas físicos simples y de interés y haremos los comentarios pertinentes en el curso de su solución.[11]

Supóngase que deseamos construir la solución de la ecuación de Poisson, es decir, determinar el potencial Φ producido por una distribución ρ de cargas, sujeto a determinadas condiciones de frontera. La ecuación por resolver es

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \tag{4.46}$$

Debido a la naturaleza lineal del problema, el potencial producido por la distribución ρ de cargas puede escribirse como la suma de los potenciales producidos por cada carga puntual; conviene entonces estudiar primero este último caso. Una carga puntual e localizada en el origen genera la densidad de carga

$$\rho(\mathbf{r}) = e\delta(\mathbf{r}). \tag{4.47}$$

En efecto, esta densidad es igual a cero en todo punto salvo el origen; además, la carga total asociada a la densidad (4.47) es

$$\int \rho(\mathbf{r})\, d^3r = e \int \delta(\mathbf{r})\, d^3r = e.$$

Por lo tanto, la ecuación de Poisson que determina el potencial producido por una carga puntual de magnitud e colocada en el origen es

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -4\pi e\delta(\mathbf{r}). \tag{4.48}$$

El potencial G que resuelve esta ecuación es, por definición, una función de Green de la ecuación de Poisson, pues la función de Green de una ecuación diferencial lineal es una solución para una fuente puntual. Más en general, si $\hat{L}_r$ es un operador diferencial lineal, la función de Green de $\hat{L}_r$ es la solución de la ecuación

$$\hat{L}_r G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{4.49}$$

[11] Sobre la teoría de funciones de Green y la función delta de Dirac, puede consultarse el libro *Principles and Techniques of Applied Mathematics,* de B. Friedman, Wiley, Nueva York., 1956. Este excelente libro es muy recomendable para el estudio introductorio de las matemáticas usuales en la mecánica cuántica. Textos alternos más actuales son los de Butkov y Hassani, citados en la bibliografía.

que satisface las condiciones de frontera requeridas.

La función de Green permite construir de inmediato la solución de la ecuación inhomogénea

$$\hat{L}_r\Phi(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \tag{4.50}$$

para una fuente ρ arbitraria. En concreto, la solución es

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')\,d^3r', \tag{4.51}$$

en donde Φ y G satisfacen las mismas condiciones de frontera. Para demostrar que la Φ dada por esta ecuación es solución de (4.50) aplicamos a ambos lados de la ecuación (4.51) el operador $\hat{L}_r$, lo que da

$$\hat{L}_r\Phi(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}')\hat{L}_rG(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,d^3r' = -4\pi\int \rho(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,d^3r' = -4\pi\rho(\mathbf{r}),$$

que es precisamente la ecuación (4.50).

Para volver al problema de construir la función de Green de la ecuación de Poisson, proponemos expresarla en términos de su transformada de Fourier:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\int \tilde{G}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3k. \tag{4.52}$$

Aplicando a esta expresión el operador ∇^2 obtenemos

$$\nabla^2G(\mathbf{r}) = \frac{-1}{(2\pi)^{3/2}}\int k^2\tilde{G}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3k.$$

Por otra parte, podemos expresar la función δ en la forma (véanse las ecuaciones (4.21) y (4.25)):

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3}\int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3k. \tag{4.53}$$

Al sustituir estas expresiones en (4.48) y reordenar se obtiene

$$\int\left[\frac{k^2}{(2\pi)^{3/2}}\tilde{G} - \frac{4\pi e}{8\pi^3}\right]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3k = 0.$$

Puesto que esta condición debe satisfacerse para una $\mathbf{r}$ arbitraria, el integrando debe anularse, lo que exige que asumamos que

$$\tilde{G}(k) = (2\pi)^{3/2}\frac{e}{2\pi^2k^2}. \tag{4.54}$$

Si introducimos este resultado en la ecuación (4.52), se obtiene

$$G(\mathbf{r}) = \frac{e}{2\pi^2}\int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k^2}\,d^3k.$$

La integral puede realizarse fácilmente en un sistema de coordenadas esféricas con el eje Oz en la dirección de $\mathbf{r}$; se obtiene

$$G(r) = \frac{e}{r}, \tag{4.55}$$

que es el potencial de Coulomb de una carga puntual. Aunque el resultado es previsible, el cálculo ilustra bien las ideas en que se basa el procedimiento. La ecuación (4.55) da la función de Green que debe introducirse en la ecuación (4.51) para obtener las soluciones de la ecuación (4.46).

Es conveniente generalizar los resultados anteriores para obtener una función de Green que habremos de emplear más adelante, en conexión con la teoría de dispersión. Construiremos las funciones de Green de la ecuación de onda estacionaria o ecuación de Helmholtz, de uso muy frecuente en la física teórica y que tuvimos oportunidad de usar en la sección 3.1. En concreto, deseamos resolver la ecuación

$$(\nabla_r^2 + k^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{4.56}$$

Siguiendo el procedimiento usado en el ejemplo anterior se demuestra que la transformada de Fourier de G es

$$\tilde{G}(q) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{2\pi^2}\frac{1}{q^2 - k^2}.$$

Tomando la transformada inversa de Fourier, obtenemos

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2 - k^2}\, d^3q. \tag{4.57}$$

Para realizar la integración expresamos q en un sistema de coordenadas esféricas, orientando el eje Oz en la dirección de $\mathbf{r}$, con lo que se cumple que $\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} = qr\cos\theta$. Si integramos sobre las variables angulares resulta

$$G(r) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{q}{ir}\frac{1}{q^2 - k^2}[e^{iqr} - e^{-iqr}]\, dq.$$

En la segunda integral hacemos el cambio de variable $q \to -q$, para obtener

$$G(r) = \frac{1}{i\pi r}\int_{-\infty}^\infty \frac{q}{q^2 - k^2}e^{iqr}\, dq.$$

Esta integral la calculamos con la técnica de los residuos, pasando al plano complejo q. El integrando posee polos simples en $q = k$ y $q = -k$. A la integral cerrada sobre el contorno C^+ mostrado en la figura 4.2*a* contribuye sólo la integral $\int_{-\infty}^\infty$, pues el integrando se anula sobre el semicírculo en el infinito. Como este contorno incluye sólo el polo en $+k$, hay un solo residuo y se obtiene

$$G_+(r) = \frac{2\pi i}{i\pi r}\,\mathrm{Res}|_{q=k}\,\frac{qe^{iqr}}{(q-k)(q+k)} = \frac{e^{ikr}}{r}. \tag{4.58}$$

La amplitud de G_+ decrece como $1/r$, y la intensidad correspondiente decrece como $1/r^2$, lo que corresponde a una onda esférica. Al multiplicar por el factor temporal $e^{-i\omega t}$, vemos que la fase de esta onda esférica es $kr - \omega t$, es decir, representa una onda que sale del origen. Por lo tanto, la función de Green (4.58) corresponde a la condición de onda saliente.

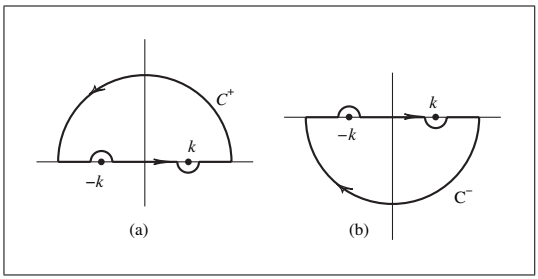

Figura 4.2. *Posibles contornos de integración para calcular la función de Green de la ecuación de onda estacionaria. El contorno en* (a) *corresponde a una onda esférica que sale del origen (onda saliente), mientras que* (b) *corresponde a una onda esférica que se propaga desde el infinito hacia el origen (onda entrante).*

En forma similar podemos construir la función de Green para la onda entrante, al integrar sobre el contorno C^- (figura 4.2*b*). Se obtiene

$$G_-(r) = \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{4.59}$$

La función de Green general del problema es una combinación lineal de las dos soluciones anteriores. Si en estos resultados hacemos $k = 0$ recuperamos la solución (4.55) de la ecuación de Poisson.

Para finalizar, obtendremos una fórmula importante. Al aplicar el operador de Laplace a la ecuación (4.55) y al combinar con (4.48) obtenemos

$$\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = e\nabla^2\frac{1}{r} = -4\pi e\delta(\mathbf{r}),$$

o sea

$$\nabla^2\frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \tag{4.60}$$

Vemos que el laplaciano de r^{-1} se anula en todo punto, salvo en el origen, donde posee una singularidad.

Problemas ilustrativos

PROBLEMA ILUSTRATIVO 4.1. *Invierta el operador diferencial lineal* $\hat{L}$.

Solución. Sean u y φ dos funciones de prueba, con las que construimos la ecuación diferencial

$$\hat{L}u = \varphi.$$

Sea $\hat{L}^{-1}$ la inversa buscada de $\hat{L}$; aplicando este operador a la ecuación anterior, obtenemos

$$\hat{L}^{-1}\hat{L}u = u = \hat{L}^{-1}\varphi.$$

Busquemos ahora una representación integral de $\hat{L}^{-1}$ con núcleo G, y escribamos

$$\hat{L}^{-1}\varphi(x) = \int G(x, x')\varphi(x')\,dx'. \tag{1}$$

Aplicando en esta expresión el operador $\hat{L}$ obtenemos

$$\varphi = \int \hat{L}_x G(x, x')\varphi(x')\, dx',$$

de donde se sigue que debemos escribir

$$\hat{L}_x G(x, x') = \delta(x - x'). \tag{2}$$

Las ecuaciones (1) y (2) muestran que la inversa del operador diferencial lineal $\hat{L}$ es el operador integral con núcleo igual a una función de Green de $\hat{L}$.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 4.2. *Resuelva la ecuación diferencial* $d^2u/dx^2 = \rho(x)$, *con las condiciones de frontera* $u(0) = u(1) = 0$.

Solución. Para empezar construimos la función de Green general del operador $\hat{L} = d^2/dx^2$; es decir, encontramos la solución general de la ecuación

$$\frac{d^2G(x - x')}{dx^2} = \delta(x - x').$$

Al integrar una vez,

$$\frac{dG}{dx} = H(x - x') + c_1,$$

en donde $H(x)$ es la función escalón de Heaviside $= 1$ para $x > 0$, $= 0$ para $x < 0$ (cuya derivada es precisamente la función delta de Dirac en el origen). Al integrar otra vez, resulta

$$G = (x - x')H(x - x') + c_1 x + c_2,$$

en donde las constantes c_1 y c_2 dependen de las condiciones de frontera. La solución de la ecuación diferencial dada es

$$\begin{aligned} u(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, x')\rho(x')\, dx' &= \int_{-\infty}^{\infty} [(x - x')H(x - x') + c_1 x + c_2]\rho(x')\, dx' \\ &= \int_{-\infty}^{x} (x - x')\rho(x')\, dx' + bx + a, \end{aligned}$$

con

$$a = \int_{-\infty}^{\infty} c_2(y)\rho(y)\, dy, \qquad b = \int_{-\infty}^{\infty} c_1(y)\rho(y)\, dy.$$

Las condiciones de frontera dan

$$a = \int_{-\infty}^{0} x'\rho(x')\, dx', \qquad b = -a - \int_{-\infty}^{1} (1 - x')\rho(x')\, dx'.$$

Si sustituimos, obtenemos la solución pedida

$$u(x) = \int_0^x (x - x')\rho(x')\, dx' - x \int_0^1 (1 - x')\rho(x')\, dx'.$$

PROBLEMA ILUSTRATIVO 4.3. *Construya un paquete de ondas planas con una distribución rectangular de momentos (esta forma se selecciona sólo por razones de simplicidad; cualquier otra selección razonable conduciría a resultados equivalentes) y demuestre que:*

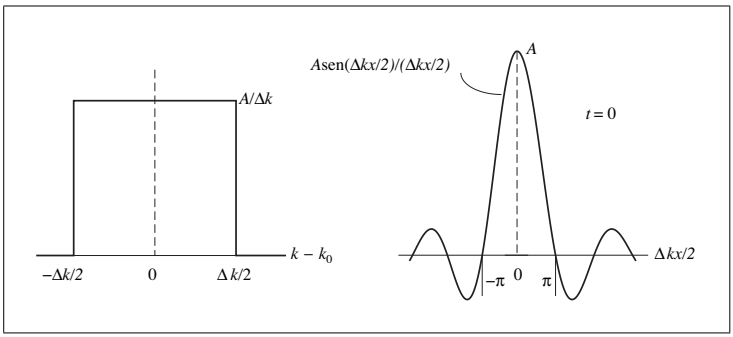

Figura 4.3.

a) la velocidad de grupo (es decir, la velocidad con que se propaga el paquete como una estructura) está dada por

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}; \tag{1}$$

b) en caso de que el paquete represente un haz localizado de partículas, la velocidad de grupo del paquete es igual a la velocidad media de las partículas que lo componen;

c) conforme se hace más angosta la distribución de momentos, se ensancha proporcionalmente la curva de distribución de posiciones, es decir, se ensancha el paquete de partículas. En concreto, que con definiciones razonables para estas anchuras puede escribirse

$$\Delta x \Delta p \sim 2\pi\hbar = h. \tag{2}$$

Solución. Escribimos el paquete en la forma

$$\psi(x,t) = \int_{k_0-\Delta k/2}^{k_0+\Delta k/2} \frac{A}{\Delta k} e^{-i(\omega t - kx)}\, dk,$$

en donde A es el área de la distribución rectangular de momentos de anchura Δk (figura 4.3*a*); ω está dada por la expresión $\omega = E/\hbar = \hbar k^2/2m$.

Si la anchura del paquete no es excesiva, podemos hacer un desarrollo aproximado de ω alrededor de $\omega_0 = \hbar k_0^2/2m$, que hasta términos lineales es:

$$\omega = \frac{\hbar(k_0 + k - k_0)^2}{2m} = \omega_0 + \frac{\partial \omega}{\partial k}(k - k_0) = \frac{\hbar {k_0}^2}{2m} + \frac{\hbar k_0}{2m}(k - k_0),$$

de donde se sigue que

$$\frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p_0}{m} = v_0; \tag{3}$$

k_0 representa el momento central de la distribución, por lo que v_0 es la velocidad central o media de las partículas que componen el paquete. Al sustituir el desarrollo anterior de ω en la expresión para ψ y al realizar la integración (que es inmediata), se obtiene

$$\psi(x,t) = A \frac{\operatorname{sen} \frac{\Delta k}{2}\left(x - \frac{\partial \omega}{\partial k} t\right)}{2\Delta k \left(x - \frac{\partial \omega}{\partial k} t\right)} e^{-i(\omega_0 t - k_0 x)}.$$

El factor que se multiplica por el exponencial es la amplitud de una onda plana de frecuencia ω_0 y número de onda k_0; esta amplitud es una función de x y t, con un

máximo pronunciado alrededor del valor $x - (\partial\omega/\partial k)t = 0$ (véase la figura 4.3*b*). Este máximo se desplaza con velocidad de grupo dada por

$$v_g = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p},$$

que es precisamente la ecuación (1); además, de (1) y (3) se sigue que $v_g = v_0$, como se quería demostrar.

Podemos considerar que el ancho espacial del paquete es, en lo esencial, el de la región alrededor del máximo de amplitud, por ejemplo, hasta donde su argumento adquiere el valor π, como se puede apreciar en la figura 4.3*b*. Aceptando esto, la anchura espacial del paquete para $t = 0$ queda determinada por la relación

$$\tfrac{1}{2}\Delta k \Delta x \sim \pi,$$

de donde la ecuación (2) se sigue de inmediato. Esta relación muestra, en particular, que para obtener un paquete muy concentrado espacialmente (Δx muy pequeña), es necesario superponer un número muy grande de componentes de momento.

Problema ilustrativo 4.4. *Demuestre que la velocidad de grupo del paquete y la velocidad media de las partículas del problema anterior también son iguales según la teoría especial de la relatividad.*

Solución. Una onda plana se escribe en la forma $e^{i\alpha(Et-px)}$; la fase de esta onda, $\phi = \alpha(Et - px)$, se desplaza con la velocidad de fase

$$v_f = \frac{dx}{dt} = \frac{E}{p}.$$

Si suponemos que esta onda describe partículas libres que se desplazan con velocidad v, podemos escribir $E = mc^2$, $p = mv$ (m es la masa que corresponde a la velocidad v), con lo que obtenemos

$$v_f = \frac{c^2}{v}.$$

De esta relación se sigue que la velocidad de fase *no* es una velocidad de propagación de materia o de energía, ya que $v_f > c$, es decir, la velocidad de fase es puramente geométrica. Por otra parte, si usamos la definición (1) del problema anterior para la velocidad de grupo y calculamos la derivada con ayuda de la fórmula relativista $E = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$, obtenemos

$$v_g = \frac{\partial\omega}{\partial k} = \frac{\partial E}{\partial p} = c^2\frac{p}{E} = v.$$

Vemos también que en este caso la velocidad de grupo coincide con la velocidad media de las partículas que componen el paquete; tanto las partículas como el paquete viajan juntos todo el tiempo, aun cuando el paquete se disperse durante su propagación. Esto justifica la definición propuesta de velocidad de grupo.

Problema ilustrativo 4.5. *La condición de Bragg (2.12),*

$$2d\,\mathrm{sen}\,\theta = n\lambda,$$

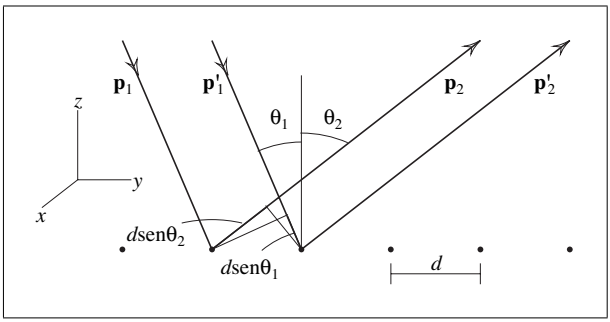

Figura 4.4.

dice que, cuando la diferencia de los caminos ópticos de los dos rayos que interfieren (véase la figura 2.7) al ser reflejados por una estructura cristalina, es un número entero de longitudes de onda, existe interferencia constructiva. Para que esta expresión adquiera un sentido cuántico basta que se identifique la longitud de onda λ que aparece en ella con la longitud de onda de de Broglie, como en efecto puede derivarse directamente de la ecuación de Schrödinger. Demuestre que el resultado así obtenido significa que el momento intercambiado entre el cristal y el haz se cuantiza. Generalice el resultado al caso en que los ángulos de incidencia y reflexión en que se produce la interferencia constructiva no sean iguales y extraiga sus conclusiones.

Solución. Cuando la ley de Bragg aplicada a la figura 2.7 se refiere a la función de onda de la mecánica cuántica, es decir, la interferencia entre haces de electrones reflejados por planos atómicos separados la distancia d, toma la forma:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n \frac{2\pi\hbar}{p}, \tag{1}$$

en donde p es el momento del haz incidente. Considerando que la normal coincide con el eje Oz (véase la figura 2.7), esta expresión puede reescribirse en la forma

$$2p \operatorname{sen} \theta = 2p_y = \frac{2\pi\hbar}{d} n, \tag{2}$$

resultado que dice que el momento intercambiado entre los electrones incidentes y el cristal en la dirección de máxima interferencia constructiva, $2p_y$, toma valores cuantizados.

Para obtener este resultado con mayor generalidad suponemos que los ángulos de incidencia y reflexión son distintos, como se muestra en la figura 4.4. En este caso la diferencia de caminos ópticos entre los dos rayos considerados es $d\,(\operatorname{sen}\theta_2 - \operatorname{sen}\theta_1)$, por lo que de la ley de Bragg en su versión cuántica, es decir, aplicada a la longitud de onda de de Broglie, se sigue que

$$p\,(\operatorname{sen}\theta_2 - \operatorname{sen}\theta_1) = p_{2y} - p_{1y} = \frac{2\pi\hbar}{d} n. \tag{3}$$

Podemos concluir ahora en general que cuando se difractan electrones por una estructura periódica, *el momento transferido en la dirección de la periodicidad*

resulta cuantizado.[12] En la sección 20.2 se presenta una derivación más rigurosa de este resultado, y se hacen comentarios sobre él.

Problemas

4. 1. Demuestre con detalle las siguientes propiedades de la función delta de Dirac:

a) $\delta(x) = \delta(-x)$,

b) $a\delta(ax) = \delta(x), \quad a > 0$,

c) $\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a}[\delta(x - a) + \delta(x + a)]$,

d) $\delta[f(x)] = \sum_i \dfrac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}$, donde x_i son la raíces de $f(x_i) = 0$.

4. 2. Demuestre que

$$\lim_{a\to 0} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx - a|k|}\, dk = \delta(x).$$

4. 3. Demuestre que la distribución normal

$$\rho(x, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x - a)^2}{2\sigma^2}\right]$$

tiene la propiedad

$$\lim_{\sigma\to 0} \rho(x, \sigma) = \delta(x - a).$$

4. 4. Considere la fórmula (4.22). Cuando el jacobiano se anula, la transformación de x_i a ξ_i deja de ser uno a uno. Por ejemplo, en el origen de un sistema polar, $x = y = 0$ y $r = 0$, pero θ tiene un valor arbitrario. Una coordenada que no tiene valor determinado en un punto singular de una transformación (un punto para el que se anula el jacobiano) se llama variable ignorable.

Demuestre que si hay variables ignorables, la ecuación (4.22) debe cambiarse por

$$\delta(x_1 - \alpha_1) \ldots \delta(x_n - \alpha_n) = \frac{\delta(\xi_1 - \beta_1) \ldots \delta(\xi_n - \beta_n)}{|J_k|},$$

donde ξ_i, $i = 1, 2, \ldots, k$, son las variables no ignorables y $J_k = \int \cdots \int J\, d\xi_{k+1} \ldots d\xi_n$, con J como el jacobiano de la transformación y la integral se realiza sobre las variables ignorables.

4. 5. Demuestre que en el plano podemos escribir

$$\delta(x - x_0)\delta(y - y_0) = \frac{\delta(r - r_0)\delta(\theta - \theta_0)}{r}, \quad (r_0 \neq 0),$$

donde r y θ son las variables polares. En el origen θ es ignorable. Demuestre que en este punto se debe escribir

$$\delta(x)\delta(y) = \frac{\delta(r)}{2\pi r}.$$

[12] Es interesante observar la similitud con el principio de cuantización de la energía intercambiada formulado por Planck en su teoría inicial.

4. 6. Demuestre que en el espacio tridimensional podemos escribir

$$\delta(x-x_0)\delta(y-y_0)\delta(z-z_0)=\frac{\delta(r-r_0)\delta(\theta-\theta_0)\delta(\varphi-\varphi_0)}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta},\quad (r_0,\,\theta_0\neq 0),$$

en donde r,θ y φ son las variables polares esféricas. Si $x_0=y_0=0$, entonces $\theta=0$ y φ es ignorable; demuestre que en este caso debe escribirse:

$$\delta(x)\delta(y)\delta(z-z_0)=\frac{\delta(r-r_0)\delta(\theta)}{2\pi r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}.$$

Si $x_0=y_0=z_0=0$, entonces θ y φ son ignorables; demuestre que en este caso se tiene que

$$\delta(x)\delta(y)\delta(z)=\frac{\delta(r)}{4\pi r^2}.$$

4. 7. Demuestre que si al potencial de la ecuación estacionaria de Schrödinger se agrega una constante, las soluciones no se modifican. Explique el efecto de esta propiedad en los eigenvalores de la energía de la partícula libre.

4. 8. Muestre que para cualquier paquete de partículas libres se cumple que

$$\overline{x(t)}=\overline{x(t_0)}+\overline{v}(t-t_0).$$

Problemas adicionales

4. 1. Considere una función de onda de partículas libres que en $t=0$ tiene la forma $\varphi(x)e^{ip_0x/\hbar}$, donde $\varphi(x)$ es real y difiere de 0 sólo para valores de x en el intervalo $(-\delta,\delta)$. Encuentre el intervalo de x en que la función de onda es significativamente diferente de cero en el tiempo t.

4. 2. Encuentre la función de onda en el tiempo t para partículas libres cuya amplitud el $t=0$ es

$$\psi(\mathbf{r},0)=\frac{1}{(\pi\sigma^2)^{3/4}}\exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2\sigma^2}+\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}_0\cdot\mathbf{r}\right).$$

4. 3. La ecuación de Schrödinger para partícula libre tiene la solución general (ecuación (4.4)):

$$\psi(x,t)=A\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}+\frac{ipx}{\hbar}\right)+B\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}-\frac{ipx}{\hbar}\right).$$

Demuestre que las condiciones iniciales pueden escogerse tales que:

a) $\psi(x,t)$ sea eigenfunción del operador $\hat{p}=-i\hbar\partial/\partial x$ (que se estudiará en el capítulo 8);

b) la densidad de probabilidad resulte independiente del tiempo, o sea que represente una onda estacionaria.

4. 4. Resuelva el problema de la partícula libre en coordenadas cilíndricas polares.

4. 5. Considere un paquete de partículas libres con una distribución gaussiana de momentos:

$$A(k)=e^{-(k-k_0)^2/q^2}.$$

a) Encuentre $\psi(x,t)$ para este paquete.

b) ¿Con qué velocidad se desplaza el centro de masa del paquete?

c) ¿Con qué velocidad crece la dispersión espacial del paquete? ¿Puede llegar a ser esta velocidad mayor que la de la luz? Explique su respuesta.

4. 6. Demuestre que la velocidad de fase de la onda de de Broglie asociada a una partícula libre que se mueve con velocidad v está dada por

$$v_f = \frac{c^2}{v}.$$

Sugerencia: Utilice la relación relativista $E = mc^2$.

4. 7. Demuestre que se puede escribir

$$\delta(x-\xi) = \frac{2}{L}\sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi\xi}{L}\right)\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad 0 < \xi < L.$$

4. 8. Una representación importante de la delta de Dirac se construye considerando el límite $n \to \infty$ de la secuencia

$$\delta_n(x) = \begin{cases} c_n\left(1-x^2\right)^n, & \text{para } 0 \le |x| \le 1, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \\ 0, & \text{para } |x| > 1, \end{cases}$$

pues es punto central en la demostración del teorema de Weierstrass. Determine los coeficientes c_n tales que

$$\int_{-1}^{1} \delta_n(x)\, dx = 1,$$

y demuestre que

$$\lim_{n\to\infty} \int_{-1}^{1} f(x)\, \delta_n(x)\, dx = f(0).$$

5. Ecuación completa de Schrödinger

5.1. Ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

La teoría desarrollada hasta el momento (exceptuando lo relacionado con el propagador y el paquete de partícula libre) nos permite estudiar sólo los estados estacionarios de los sistemas cuánticos. Como vimos en la sección 3.1, esta limitación proviene de escribir la función de onda como una onda monocromática al factorizarla en funciones de t y $\mathbf{x}$ en la forma

$$\psi(\mathbf{x},t) = e^{-iEt/\hbar}\varphi(\mathbf{x}). \tag{5.1}$$

Sin embargo, en casi todos los casos —aunque no en la mayoría de los problemas que habremos de estudiar— es de esperarse que el sistema se encuentre en un estado que evoluciona con el tiempo; esto exige generalizar la ecuación de Schrödinger al caso dependiente del tiempo. Mientras no insertemos el tiempo en nuestras ecuaciones de manera que el sistema evolucione, no estaremos en condiciones de estudiar la dinámica cuántica. No es obvio en forma alguna cómo debemos hacer esta generalización, pero afortunadamente disponemos de un caso particular de evolución temporal que ya hemos resuelto de manera completa, el de la partícula libre, que podremos usar como guía para abordar el problema en el caso general. En efecto, como el paquete de partícula libre descrito con la ecuación (4.9),

$$\psi(x,t) = \int A(k)\exp\left(-\frac{i\hbar k^2 t}{2m} + ikx\right)\,dk, \tag{5.2}$$

contiene el tiempo como variable independiente, podemos intentar construir con su ayuda la ecuación completa de Schrödinger siempre y cuando:

a) sea una generalización "natural" de la ecuación estacionaria de Schrödinger, y se reduzca a ésta cuando la función de onda toma la forma (5.1);
b) la ecuación (5.2) sea solución de ella cuando se pone $V = 0$.

Para llevar adelante este programa derivamos la ecuación (5.2) dos veces respecto de x, para obtener

$$\psi''(x,t) = -\int k^2 A(k)\exp\left(-\frac{i\hbar k^2 t}{2m} + ikx\right)\,dk.$$

A su vez, al derivar la misma expresión respecto del tiempo, queda

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{2m}\int k^2 A(k)\exp\left(-\frac{i\hbar k^2 t}{2mt} + ikx\right)\,dk.$$

Comparando resultados, vemos que

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m}\psi'',$$

o, mejor aún, pasando al caso multidimensional con la sustitución $\psi'' \to \nabla^2\psi$, que

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi. \tag{5.3}$$

Ahora observamos que en el caso estacionario, con ψ dada por la ecuación (5.1), se cumple que

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi,$$

con lo que la ecuación (5.3) se reduce a la ecuación estacionaria de partícula libre:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi.$$

Estos resultados indican que la manera consistente con todo lo anterior de efectuar la transición del caso estacionario al caso dependiente del tiempo debe hacerse con la sustitución

$$E\psi \to i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{5.4}$$

Al aplicar esta regla a la ecuación estacionaria de Schrödinger para un potencial arbitrario,

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi, \tag{5.5}$$

se obtiene la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* (o completa):

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi. \tag{5.6}$$

Esta ecuación constituye el postulado fundamental de la mecánica cuántica. Ahora, la función de onda puede evolucionar en el tiempo a partir de condiciones iniciales arbitrarias, y ha dejado de estar limitada a los estados estacionarios. Vamos a utilizar ahora este postulado para extraer algunas primeras conclusiones.

Es posible expresar la solución general de la ecuación (5.6) en términos de las funciones propias del correspondiente problema estacionario cuando el potencial V no es función del tiempo. Para hacer esto, escribimos $\psi(\mathbf{x},t)$ como una superposición de ondas monocromáticas en la forma

$$\psi(\mathbf{x},t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}\varphi_n(\mathbf{x}) \tag{5.7}$$

y la introducimos en la ecuación (5.6). Vemos que ella se satisface si las φ_n son soluciones de la ecuación

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi_n + V\varphi_n = E_n\varphi_n, \tag{5.8}$$

pues en este caso se puede escribir

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} &= i\hbar\sum_n c_n e^{-iE_nt/\hbar}\frac{E_n}{i\hbar}\varphi_n = \sum_n c_n e^{-iE_nt/\hbar}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\varphi_n \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\sum_n c_n e^{-iE_nt/\hbar}\varphi_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi, \end{aligned}$$

que es precisamente la ecuación (5.6).

La ecuación (5.7) muestra que la amplitud a_n con que contribuye el estado φ_n al estado ψ oscila con el tiempo:

$$\psi(\mathbf{x},t) = \sum_n a_n(t)\varphi_n(\mathbf{x}), \quad a_n(t) = c_n e^{-iE_nt/\hbar}. \tag{5.9}$$

Pero la contribución del estado φ_n a la densidad de probabilidad de presencia en un punto dado permanece constante, pues

$$|a_n|^2 = |c_n|^2.$$

Cuando un sistema físico no se encuentra en un eigenestado de la energía, sino que su función de onda está dada por una superposición del tipo de la ecuación (5.7) con al menos dos coeficientes c_n diferentes de cero, la densidad local de partículas varía constantemente con el tiempo. Para ilustrar este fenómeno, consideremos el caso particular en que sólo dos coeficientes c_1 y c_2 en la ecuación (5.7) son diferentes de cero, los que supondremos reales; supondremos también que φ_1 y φ_2 son reales. La función de onda es (con $\omega_i = E_i/\hbar$):

$$\psi = e^{-i\omega_1 t}\left[c_1\varphi_1(x) + c_2 e^{-i(\omega_2-\omega_1)t}\varphi_2(x)\right], \tag{5.9a}$$

y la densidad de partículas resulta:

$$\rho = |\psi|^2 = c_1^2\rho_1 + c_2^2\rho_2 + 2c_1c_2\varphi_1\varphi_2\cos(\omega_2-\omega_1)t, \tag{5.9b}$$

en donde $\rho_1 = |\varphi_1|^2$, $\rho_2 = |\varphi_2|^2$. Vemos aquí presente una componente de la densidad de partículas que oscila con frecuencia dada por $\omega_{12} = |E_1 - E_2|/\hbar$. Éste es un término de interferencia entre los estados φ_1 y φ_2 que se transforma periódicamente de constructiva en destructiva, pasando por todas las posibilidades intermedias. Por ejemplo, cuando $\cos(\omega_2-\omega_1)t = 1$ se obtiene $\rho = (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2$, pero un momento después, cuando $\cos(\omega_2-\omega_1)t = -1$ resulta $\rho = (c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2)^2$. Vemos que la solución general (5.7) de la ecuación de Schrödinger representa una *superposición coherente* de estados, cuyas amplitudes interfieren entre sí.

La estructura de la ecuación completa de Schrödinger (5.6) es *sui generis,* pues no tiene paralelo en el resto de la física. Es la única ecuación diferencial fundamental de la física que lleva un coeficiente imaginario; además, estamos acostumbrados

a que la ecuación de ondas sea de segundo orden en el tiempo, del tipo de la ecuación (3.1), y ésta es de primer orden. Podemos entender cómo se combinan estos elementos novedosos si notamos que el coseno en la ecuación (5.9*b*) viene de la exponencial imaginaria, cuya i a su vez proviene del término $i\hbar(\partial\psi/\partial t)$ de la ecuación de Schrödinger. Luego, es precisamente esta i la que le da el carácter ondulatorio (hiperbólico) a esta ecuación, pese a ser de primer orden en t. Si la i no estuviera presente, el factor temporal de la ecuación (5.9) sería de la forma $e^{+\alpha t}$ o bien $e^{-\alpha t}$, con $\alpha > 0$ una constante real; la exigencia de que la densidad $\rho(x,t)$ se mantuviera finita sería suficiente para eliminar la primera de estas soluciones, pero entonces se tendría $\rho(x,t) \sim e^{-2\alpha t} \to 0$ cuando $t \to \infty$, o sea, se trataría de un proceso irreversible, similar al descrito, por ejemplo, por la ecuación del calor, que también es de primer orden en el tiempo, pero es parabólica (coeficiente real), lo que da el carácter *irreversible* a sus soluciones.

La interferencia puede producirse también en el caso estacionario, como podemos ver al escribir la función de onda en la forma

$$\psi(x) = \sum_n a_n \varphi_n(x). \tag{5.10}$$

Para a_n constante (caso estacionario), la coherencia *espacial* es la que determina la interferencia, pues se tiene que

$$\rho(x) = \sum_{n,n'} a_n^* a_{n'} \varphi_n^*(x)\varphi_{n'}(x) = \sum_n |a_n|^2 |\varphi_n(x)|^2 + \sum_{n \neq n'} a_n^* a_{n'} \varphi_n^*(x)\varphi_{n'}(x),$$

donde la segunda suma representa los términos de interferencia. Para $a_n = c_n e^{-i\omega_n t}$ (caso general, dependiente del tiempo), tanto la coherencia espacial como la temporal pueden producir interferencia, como acabamos de ver. Concluimos así que funciones de onda del tipo de las dadas por la ecuación (5.7) o, más en general, la ecuación (5.10), donde los coeficientes a_n pueden depender o no del tiempo, describen sistemas cuánticos coherentes.

Hay situaciones en las cuales la superposición de interés físico es incoherente; en estos casos la densidad de partículas no contiene términos de interferencia. Por ejemplo, en el caso de dos estados incoherentes la densidad está dada por

$$\rho = |a_1|^2 \rho_1 + |a_2|^2 \rho_2.$$

Evidentemente en este caso el estado del sistema *no* puede describirse con una función de onda como la (5.10), pues ella implica interferencia, como acabamos de ver. La descripción de superposiciones incoherentes tendrá que hacerse mediante otros procedimientos. El método empleado en este caso consiste en introducir la llamada *matriz de densidad,* construcción matemática que permite integrar en un solo formalismo la posible superposición incoherente de estados y el comportamiento cuántico de los elementos del sistema. El estudio de este importante tema se hace en el capítulo 21, por lo que aquí sólo agregaremos un comentario adicional. Para distinguir entre los dos casos que acabamos de revisar se ha introducido la siguiente terminología. A los estados de sistemas cuánticos descritos por las funciones de onda del tipo (5.7) o (5.10) (es decir, como superposiciones coherentes) se les conoce como *estados puros;* a su vez, a los estados cuya descripción requiere de la

matriz de densidad (una superposición incoherente) se les llama *mezclas*. Hasta el capítulo 20 inclusive de este curso nos restringimos al estudio de estados puros (sólo excepcionalmente se considerará alguna mezcla estadística). Esto no significa que las mezclas carezcan de importancia; de hecho, sucede al revés, pues ellas tienden a ser mayoría. Es meramente por razones didácticas que se pospone su estudio hasta el momento adecuado.

Antes de concluir esta sección es conveniente agregar un comentario sobre la ecuación completa de Schrödinger (5.6) y la teoría de la relatividad. Para llegar a esta ecuación utilizamos la expresión (5.2), en la cual escribimos la energía cinética como $p^2/2m$, es decir, introdujimos las leyes de la dinámica no relativista; el resultado es una ecuación de onda que contiene sólo la primera derivada respecto del tiempo, mientras que la ecuación de onda originalmente usada para construir la ecuación estacionaria de Schrödinger, ecuación (3.1), es de segundo orden respecto del tiempo. La forma de esta última ecuación es la apropiada para la descripción de partículas por una teoría relativista, puesto que en ella las coordenadas espaciales y temporal aparecen en forma equivalente, a través de segundas derivadas, mientras que la ecuación (5.6) rompe esta simetría al ser de segundo orden en x, pero de primer orden en t. Esta asimetría en el tratamiento de t respecto de x fue introducida precisamente por la forma específicamente no relativista dada a la energía, por lo que la ecuación completa de Schrödinger es compatible sólo con la dinámica no relativista. A partir de estos argumentos se desprende que la descripción cuántica de un electrón libre relativista debe hacerse con la ecuación

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi, \tag{5.11}$$

que es compatible con la fórmula relativista para la energía (*cf.* el problema ilustrativo 5.4 y el problema adicional 5.6),

$$E^2 = c^2p^2 + m^2c^4.$$

La ecuación (5.11), conocida como *ecuación de Klein-Gordon,* fue propuesta por diversos autores, inclusive el propio Schrödinger (de hecho, llegó antes a ella que a su ecuación no relativista), como una generalización relativista de la ecuación de Schrödinger. Se utiliza para describir partículas relativistas, cargadas o neutras, de espín cero. La ecuación cuántica para describir electrones relativistas (los electrones poseen espín $\hbar/2$, como veremos más adelante) fue propuesta años más tarde por Dirac y difiere esencialmente de la ecuación (5.11), pues es de primer orden en x y en t. Estas ecuaciones se estudiarán en el capítulo 22.

5.2. Densidad de flujo y de corriente

En el capítulo 2 vimos que la densidad de partículas satisface la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \tag{5.12}$$

en donde

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v} \tag{5.13}$$

es la densidad de corriente o de flujo de partículas; $\mathbf{v}$ es la velocidad asociada al flujo de partículas. La densidad de corriente eléctrica es $\mathbf{j}_e = e\mathbf{j}$, donde e es la carga

portada por cada partícula; de manera análoga, $\mathbf{j}_m = m\mathbf{j}$ es la densidad de flujo de masa, etcétera.

Vamos a derivar a continuación una expresión explícita para $\mathbf{j}$. Para ello partimos de la relación fundamental entre ρ y ψ,

$$\rho = \psi^*\psi; \tag{5.14}$$

al derivar esta expresión respecto del tiempo y al sustituir los valores de $\partial\psi/\partial t$ y $\partial\psi^*/\partial t$ obtenidos de la ecuación de Schrödinger (5.6) y de su compleja conjugada, resulta

$$\begin{aligned}\frac{\partial\rho}{\partial t} &= \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} + \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} \\ &= \psi^*\left(\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\psi + \frac{V}{i\hbar}\psi\right) + \psi\left(\frac{-i\hbar}{2m}\nabla^2\psi^* - \frac{V}{i\hbar}\psi^*\right) \\ &= \frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ &= -\frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi).\end{aligned}$$

Al comparar con la ecuación (5.12) obtenemos

$$\nabla\cdot\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi),$$

de donde se sigue que

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi). \tag{5.15}$$

A esta expresión para $\mathbf{j}$ se le puede agregar en principio un vector $\nabla\times\mathbf{A}$, con $\mathbf{A}$ arbitraria, pues $\nabla\cdot(\nabla\times\mathbf{A}) \equiv 0$; sin embargo en ausencia de campos (como podría ser el electromagnético) no se dispone de ningún vector adicional y la fórmula (5.15) es completa. A partir de ella y de (5.13) se obtiene que la velocidad local de flujo está dada por

$$\mathbf{v} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\nabla\psi^*}{\psi^*} - \frac{\nabla\psi}{\psi}\right). \tag{5.16a}$$

Éstas son las expresiones que deseábamos obtener.

Para propósitos ulteriores, es conveniente dar al último resultado una forma alternativa. Escribimos la función de onda como $\psi = Re^{iS}$, en donde R y S son funciones reales de x y t; está claro que $\psi^*\psi = \rho = R^2$, por lo que la magnitud de ψ es simplemente $R = \sqrt{\rho}$. Como

$$\nabla\psi = e^{iS}\left(\nabla R + iR\nabla S\right) = \left(\frac{\nabla R}{R} + i\nabla S\right)\psi,$$

si sustituimos en la ecuación (5.16a) los términos que contienen ∇R se cancelan y se obtiene

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m}\nabla S. \tag{5.16b}$$

Vemos que la fase $S(x,t)$ de la función de onda desempeña el papel de un potencial de velocidad. Más adelante tendremos oportunidad de emplear esta importante fórmula.[1] Combinando las ecuaciones (5.13) y (5.14) vemos que

$$\int \mathbf{j}(\mathbf{x},t)\, d^3x = \int \psi^* \mathbf{v} \psi \, d^3x. \tag{5.16c}$$

Más adelante (en el capítulo 8) identificaremos a la última expresión como el valor medio (o esperado) de la velocidad (local) de flujo, $\overline{\mathbf{v}(\mathbf{x},t)}$, calculado sobre el estado ψ.

En la sección 3.2 dijimos que la condición de continuidad sobre ψ' se introducía para garantizar la continuidad de $\mathbf{j}$; a partir de la ecuación (5.15) vemos que en efecto si ψ y ψ' son continuas, entonces $\mathbf{j}$ y $\mathbf{v}$ también lo son, con lo que justificamos nuestra afirmación. Sin embargo, en general no es necesario imponer por separado esta condición, pues si el potencial es continuo y ψ, solución de la ecuación estacionaria de Schrödinger, también lo es, entonces ψ' es continua. Esto se ve fácilmente como sigue. Sean V y ψ continuas en (a,b); al integrar la ecuación de Schrödinger dentro de este intervalo obtenemos

$$E\int_a^b \psi \, dx - \int_a^b V\psi \, dx = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial\psi}{\partial x}\right]_a^b.$$

Si en este resultado hacemos $b \to a$, el lado izquierdo tiende a cero y $\partial\psi/\partial x$ resulta continua, como se afirmó. Si, por otra parte, V tiene una discontinuidad *infinita* dentro del intervalo, la segunda integral del lado izquierdo se indetermina y $\partial\psi/\partial x$ no es necesariamente continua; en particular, se puede ver que si $V \to \infty$ cuando $b \to a$ de forma que $A = V(b-a)$ permanece finita, entonces $\partial\psi/\partial x$ tiene una discontinuidad de magnitud $(2mA/\hbar^2)\psi$.

Los resultados anteriores muestran que ψ' y, por lo tanto, la velocidad, pueden tener discontinuidades sólo en puntos en los que el potencial presente discontinuidades, es decir, en donde la fuerza aplicada a la partícula sea infinita. Este comportamiento es análogo al clásico; por ejemplo, una partícula que choca con velocidad v perpendicularmente contra una pared rígida es reflejada con velocidad $-v$, es decir, hay un cambio discontinuo de magnitud $2v$ en la velocidad. De esta forma se explican el origen y el significado físico de las discontinuidades de ψ' en problemas como el del pozo infinito.

Es muy ilustrativo y útil calcular la densidad de corriente en algunos casos elementales.

[1] Aunque estas expresiones para la velocidad local de las partículas cuánticas no son precisamente populares, ellas sirven de base para la interpretación causal de la mecánica cuántica propuesta primero por de Broglie y más tarde por D. Bohm. En esa teoría se les conoce como *fórmula de guía,* pues se considera que la función de onda representa un campo real (una *onda piloto*), que guía a la partícula en su movimiento por el espacio, imprimiéndole la velocidad $\mathbf{v}$. De esta manera se recupera una descripción causal, determinista y objetiva, aunque claramente no local, pues la velocidad *local* $\mathbf{v}$ queda determinada por la función de onda, que posee información sobre la distribución de las partículas en *todo* el espacio. Independientemente de ésta y otras consideraciones, la existencia misma de esta interpretación muestra que propiedades como el indeterminismo o la subjetividad, atribuidas a los sistemas cuánticos dentro de la interpretación prevaleciente de la mecánica cuántica, no nos las imponen los hechos, sino que resultan de una elección libre y voluntaria.

a) Caso estacionario en general. Si insertamos en las fórmulas anteriores la forma general de las soluciones estacionarias

$$\psi = e^{-i\omega t}\varphi(\mathbf{x}),$$

donde $\varphi(\mathbf{x})$ es una solución de la ecuación estacionaria de Schrödinger, se sigue que

$$\rho = \varphi^*(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}),$$

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\varphi\nabla\varphi^* - \varphi^*\nabla\varphi), \tag{5.17a}$$

$$\mathbf{v} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\nabla\varphi^*}{\varphi^*} - \frac{\nabla\varphi}{\varphi}\right). \tag{5.17b}$$

Todos los resultados han quedado expresados sólo en términos de las funciones estacionarias $\varphi(\mathbf{x})$, confirmándose que ρ, $\mathbf{j}$ y $\mathbf{v}$ son independientes del tiempo, como corresponde a los estados estacionarios. Vemos que en los estados estacionarios puede haber flujos, pero ellos son permanentes y fijos.

b) Estados estacionarios con amplitud espacial φ real. En la sección 3.4 vimos que las φ_n que corresponden a un pozo infinito de potencial son reales; si introducimos esta condición en las ecuaciones (5.17) obtenemos $\mathbf{j} = 0$ y $\mathbf{v} = 0$. El resultado es de esperarse, pues no puede haber un flujo neto de partículas en un estado estacionario en el interior del pozo infinito. Este resultado no necesariamente significa que cada partícula esté inmóvil; simplemente significa que la velocidad de flujo, que es una velocidad *local media* de los electrones del ensemble, es nula. La interpretación del resultado $\mathbf{j} = 0$ en problemas estacionarios como el del pozo no es trivial; en el capítulo 3 ya se tocó el tema, pero es oportuno ampliar un poco los comentarios. En la interpretación usual, por referirse a *una* partícula, $\mathbf{j} = 0$ se interpreta como señal de que no hay movimiento, es decir, la distribución estacionaria describe un estado de reposo. Para la interpretación de ensemble, por lo contrario, este resultado significa sólo que los flujos parciales hacia la izquierda y hacia la derecha se cancelan, dando lugar a un *flujo neto* nulo; luego, en este caso sí hay movimientos (o puede haberlos). Esto se ve con mayor claridad si se escribe la función de onda del pozo, por ejemplo, en la forma

$$\psi_n(x,t) = A_n e^{-iE_n t/\hbar}\operatorname{sen} k_n x = \frac{A_n}{2i}e^{-iE_n t/\hbar}\left(e^{ip_n x/\hbar} - e^{-ip_n x/\hbar}\right), \quad p_n = \hbar k_n. \tag{5.17c}$$

Cada una de las dos componentes de la última expresión describe por separado un haz colimado de partículas, uno que viaja hacia la derecha con momento p_n y el otro hacia la izquierda, con momento $-p_n$; la superposición de estas ondas (definidas sólo en el interior del pozo) debe interpretarse como si describiera un sistema coherente de flujos que viajan en ambas direcciones.

c) Partícula libre. La función de onda de partícula libre la escribimos como

$$\psi = A^{3/2}\exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t + \frac{i\mathbf{p}}{\hbar}\cdot\mathbf{x}\right),$$

en donde la constante de normalización A es igual a L^{-1} si se adopta la normalización de Born y a $(2\pi\hbar)^{-1}$ según la normalización de Dirac. Se tiene

$$\rho = A^3,$$

y como $\nabla\psi = (i/\hbar)\,\mathbf{p}\psi$, la densidad de corriente resulta:

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}A^3\left(-\frac{2i}{\hbar}\right)\mathbf{p} = \frac{\mathbf{p}}{m}A^3 = \frac{\mathbf{p}}{m}\rho.$$

Vemos que se cumple la relación $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$, independientemente de la normalización, con $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. Recordemos que si en los cálculos anteriores hubiéramos multiplicado ρ, $\mathbf{j}$, etc., por m en vez de e, por ejemplo, obtendríamos la densidad de masa, de flujo de masa, y así sucesivamente.

Vamos a aprovechar los resultados aplicables a las partículas libres, descritas por ondas planas, para abordar a un tema importante. Si N es el número total de partículas, cada una con carga e, la densidad de carga resulta[2]

$$\rho_{e,\,\mathrm{abs}} = eN\rho = eNA^3.$$

En el caso de la normalización de Born, esta expresión se reduce a Ne/L^3, lo que dice que la carga total $Q = Ne$ está uniformemente distribuida en el cubo de normalización de volumen $V = L^3$. En el caso de la normalización de Dirac, vemos que $(2\pi\hbar)^3$ desempeña el papel de volumen de normalización *en el espacio fase*. Para entender mejor esto, hagamos el siguiente cálculo, que nos permite establecer una relación entre ambas normalizaciones. De la ecuación (4.8) se sigue que el momento de los electrones libres dentro de la caja de normalización de lado L está dado por

$$p_n = \frac{2\pi\hbar}{L}n;$$

por lo tanto, el número de estados cuánticos de partícula libre que caben en el intervalo de momentos comprendido entre p y $p + dp$ es

$$dn = \frac{L}{2\pi\hbar}\,dp.$$

En el caso tridimensional, el número de estados en el intervalo d^3p resulta, ser análogamente:

$$dn = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 d^3p = \frac{L^3d^3p}{h^3}. \tag{5.18a}$$

Como $L^3\,d^3p = \int_V d^3x\,d^3p$ es un volumen en el espacio fase, esta ecuación dice que en cada volumen del espacio fase igual a $(2\pi\hbar)^3 = h^3$ cabe un estado cuántico de partícula libre, de tal forma que en el volumen L^3d^3p caben $dn = L^3d^3p/h^3$ estados. Esto suele expresarse con frecuencia diciendo que el espacio fase cuántico debe considerarse compuesto por celdas de volumen h^3, cada una de las cuales puede contener a lo sumo un estado cuántico, de tal manera que el número de tales celdas (y de estados) que caben en el intervalo d^3p es

$$dn = \frac{1}{h^3}\int_V d^3x\,d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\,d^3p, \tag{5.18b}$$

[2] La cantidad $\rho_{\mathrm{abs}} \equiv N\rho$ representa la densidad absoluta de partículas, mientras que ρ, como de costumbre, describe la densidad relativa de partículas. Por lo tanto, $\int \rho_{\mathrm{abs}}\,d^3x \equiv N\int \rho\,d^3x = N$.

que es precisamente la ecuación (5.18a). De aquí se sigue también que la *densidad de estados de partícula libre* es

$$\frac{dn}{V} = \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{5.18c}$$

Estos resultados son muy útiles y tendremos oportunidad de emplearlos en repetidas ocasiones. Como ejemplo, los usaremos para determinar la densidad de modos del campo de radiación que aparece en la ecuación (1.4) de Planck. En el caso del campo de radiación isotrópico la densidad de modos de frecuencia ω que se propagan en todas las direcciones del espacio es, usando $p = E/c = \hbar\omega/c$,

$$\frac{dn}{V} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{\Omega_p} d\Omega_p p^2\, dp = \frac{4\pi}{8\pi^3\hbar^3}\frac{\hbar^3}{c^3}\omega^2\, d\omega = \frac{\omega^2}{2\pi^2c^3}\, d\omega.$$

Por lo tanto la densidad espectral de los modos del campo es

$$\frac{1}{V}\frac{dn}{d\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2c^3}.$$

Al multiplicar esta densidad de modos por la energía media $\hbar\omega\overline{n}$ de un oscilador de frecuencia ω y por 2 para tomar en cuenta los dos posibles estados de polarización, se obtiene la densidad espectral (de energía) del campo, que es precisamente el contenido de la ecuación (1.12). Alternativamente, la densidad de modos del campo obtenida aquí, ω^2/π^2c^3 (para ambas polarizaciones), es la misma que se usa en la ecuación (1.4). Nótese que aunque el resultado es el mismo, la presente derivación de la densidad de modos es cuántica, mientras que la del capítulo 1 es puramente clásica. La coincidencia se debe a que en ambos casos estamos calculando la densidad de modos de un campo ondulatorio.[3]

*5.3. El propagador en el caso general

Derivaremos a continuación una fórmula para el propagador con un potencial arbitrario (independiente del tiempo). Los resultados de esta sección generalizan algunos de los obtenidos en la sección 4.5 en conexión con la partícula libre, aunque sólo se obtienen fórmulas cerradas del tipo de la ecuación (4.45) en unos cuantos casos relativamente simples y, en particular, para los problemas lineales (partícula libre, campo externo uniforme, oscilador armónico).[4] El tema se aborda con mayor amplitud y desde otra perspectiva en la sección 9.8.

Partimos de la expresión general (5.7) de la función de onda $\psi(x,t)$ en términos de funciones estacionarias, con coeficientes dependientes del tiempo,

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t}\varphi_n(x) = \sum_n a_n(t)\varphi_n(x), \tag{5.19}$$

[3] Fue el joven matemático y físico hindú Satyendra Nath Bose quien propuso esta interpretación en 1924, la que sirvió de base a Einstein para construir ese mismo año la primera estadística cuántica conocida, que lleva precisamente el nombre de estos autores. La interpretación de h^3 como un volumen elemental del espacio fase, retomada por Bose, apareció por vez primera en un trabajo de Planck (1913). Un análisis detallado de estos puntos puede verse en el libro de García Colín citado en la nota 7 del capítulo 1.

[4] El propagador para el caso de un campo uniforme (fuerza constante) se obtiene en el problema ilustrativo 5.2.

en donde hemos considerado una vez más que $\omega_n = E_n/\hbar$. La idea es determinar los coeficientes c_n (que son independientes del tiempo) suponiendo la expresión anterior en un tiempo t' fijo y usando la fórmula general (4.12), lo que nos permite escribir

$$a_n(t') = \int \varphi_n^*(x')\psi(x',t')\,dx',$$

o bien

$$c_n = a_n(t')e^{i\omega_n t'} = \int \varphi_n^*(x')\psi(x',t')e^{i\omega_n t'}\,dx'. \tag{5.20}$$

Si sustituimos este resultado en la ecuación inicial (5.19), obtenemos una expresión integral para $\psi(x,t)$, la que podemos escribir en la forma

$$\psi(x,t) = \int K(x,t|x',t')\psi(x',t')\,dx', \tag{5.21}$$

con el propagador dado por

$$K(x,t|x',t') = \sum_n e^{-i\omega_n(t-t')}\varphi_n^*(x')\varphi_n(x). \tag{5.22}$$

Ésta es la expresión general del propagador que deseábamos derivar. En particular, si aquí hacemos $t = t'$, el propagador se reduce a la función $\delta(x-x')$, como se sigue de la condición de completez (4.13):

$$K(x,t|x',t) = \sum_n \varphi_n(x)\varphi_n^*(x') = \delta(x-x').$$

A partir del propagador K podemos construir el llamado propagador de Feynman o función causal de Green K_c, que es el propagador consistente con la condición de que los efectos iniciales se propaguen sólo hacia el futuro. Para construir K_c, suponemos que en el tiempo $t' = t_0$ el sistema se encuentra en un cierto estado $\psi_0(x)$; para $t > t_0$, $\psi(x,t)$ queda dada por la ecuación (5.21), donde debemos poner $\psi(x',t') = \psi(x',t_0) = \psi_0(x')$; pero para $t < t_0$ debemos tener $\psi(x,t) = 0$ (ésta es la condición de que no haya propagación de partículas hacia el pasado, o condición de causalidad). La función de Green que satisface estas condiciones es por supuesto,

$$K_c(x,t|x_0,t_0) = \begin{cases} K(x,t|x_0,t_0), & t > t_0 \\ 0, & t < t_0. \end{cases} \tag{5.23}$$

Al igual que pasó en el caso de partícula libre, el propagador coincide con la función de onda desarrollada a partir de una distribución delta inicial de partículas. En efecto, si escribimos

$$\psi_0(x) = \delta(x-x_0),$$

de la ecuación (5.20) se sigue, suponiendo $t' = 0$, que

$$c_k = \int \varphi_k^*(x)\delta(x-x_0)\,dx = \varphi_k^*(x_0); \tag{5.24}$$

al sustituir en la ecuación (5.19) se obtiene el resultado mencionado:

$$\psi(x,t) = \sum_n e^{-i\omega_n t}\varphi_n^*(x_0)\varphi_n(x) = K(x,t|x_0,0). \tag{5.25}$$

Es oportuno analizar el significado de la condición inicial impuesta mediante la especificación de una amplitud inicial $\psi_0(x)$. Para estar en condiciones de especificar completamente la función $\psi_0(x)$, deberemos determinar tanto su módulo como su fase; esto lo podemos hacer si conocemos dos funciones físicas iniciales independientes como, por ejemplo, la distribución inicial de partículas $\rho_0(x)$ y la corriente inicial $j_0(x)$ (o, si se prefiere, la velocidad local inicial de flujo, $v_0(x)$). Las relaciones entre estas funciones están dadas por las ecuaciones (5.14) a (5.16); de ellas se sigue que, si escribimos

$$\psi_0(x) = \sqrt{\rho_0}\, e^{iS_0}, \tag{5.26}$$

entonces

$$S_0(x) = \frac{m}{\hbar}\int_{x_0}^{x} v_0(x')\, dx'. \tag{5.27}$$

Vemos que cuando escribimos la amplitud inicial como una función real (por ejemplo, una función delta), estamos suponiendo que el flujo local inicial es nulo. Una situación de este tipo se puede lograr suponiendo que las partículas se encuentran en reposo en $t = t_0$, pero también, mucho más en general, proponiendo una distribución inicial simétrica en las velocidades, de tal manera que en el tiempo $t = t_0$ hubiera tantas partículas desplazándose hacia la derecha con una velocidad arbitraria v, como las hubiera moviéndose hacia la izquierda con la velocidad $-v$. Está claro que la selección apropiada en cada caso deberá hacerse en función de la situación específica.[5]

Como ilustración aplicaremos los resultados anteriores al caso de electrones en un pozo rectangular infinito con $\psi_0(x) = \delta(x - x_0)$. En este caso las funciones de onda son

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\operatorname{sen}\frac{n\pi}{a}x$$

y corresponden a los siguientes valores propios de la energía:

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}n^2 \equiv \hbar\omega_1 n^2, \quad \omega_1 = \frac{\pi^2\hbar}{2m}.$$

Al sustituir estas $\varphi_n(x)$ en la ecuación (5.25), se obtiene

$$\psi(x,t) = \frac{2}{a}\sum_n e^{-i\omega_1 n^2 t}\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{a}x\right)\operatorname{sen}\left(\frac{\pi n}{a}x_0\right). \tag{5.28}$$

Este resultado muestra que la distribución de partículas dentro del pozo varía periódicamente. Cuando el tiempo pasa por los valores $t_k = 2\pi k/\omega_1 = (4m/\pi\hbar)\,k$, siendo k un número natural, los exponenciales se reducen simultáneamente a la unidad y el paquete recupera la forma de la distribución delta inicial:

$$\psi(x,t_k) = \sum_n e^{-2i\pi k n^2}\varphi_n(x)\varphi_n^*(x_0) = \sum_n \varphi_n(x)\varphi_n^*(x_0) = \delta(x - x_0).$$

[5] Véase el análisis de la partícula libre en la sección 10.3.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 5.1. *Demuestre que la paridad inicial de la función de onda se conserva.*

Una función $\psi(x)$ es par (o, equivalentemente, tiene paridad positiva respecto de una reflexión de las coordenadas respecto del origen) si $\psi(x) = \psi(-x)$; la función es impar o de paridad negativa si $\psi(-x) = -\psi(x)$.

Solución. Desarrollamos $\psi(x,t)$ en términos de un conjunto completo φ_k aplicando la ecuación (5.7);

$$\psi(x,t) = \sum_n c_n e^{-i\omega_n t}\varphi_n(x). \tag{1}$$

Podemos considerar que las funciones $\varphi_n(x)$ tienen paridad definida; en efecto, si éste no es el caso, con su ayuda construimos la nueva base ortonormal $\varphi_n^{\pm}(x) = (1/\sqrt{2}\,)[\varphi_n(x) \pm \varphi_n(-x)]$, la que obviamente tiene esta propiedad. Si $\psi_0(x)$ representa la amplitud inicial (para $t = 0$), de (5.20) se sigue que

$$c_k = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_k^*(x)\psi_0(x)\,dx.$$

Como por hipótesis ψ_0 tiene paridad definida, sólo serán diferentes de cero los coeficientes c_k que correspondan a $\varphi_k(x)$ con la misma paridad que ψ_0, pues de lo contrario la integral se anula. Vemos así que sólo contribuyen a $\psi(x,t)$ términos que tienen la misma paridad que $\psi(x,0)$; luego, ψ conserva su paridad todo el tiempo.

Problema ilustrativo 5.2. *Estudie la evolución de un paquete de partículas que se mueven en un campo externo uniforme.*

Solución. Los dos ejemplos de mayor interés de campo uniforme son el gravitatorio cerca de la superficie terrestre ($V = mgy$) y el eléctrico ($V = eEx$). Como ejemplos de estos casos podemos mencionar la descripción cuántica de la "caída libre del electrón" y la aceleración de electrones por un electrodo plano. Para ser menos específicos, escribiremos el potencial en la forma $V = qx$. La ecuación de Schrödinger por resolver, es entonces,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + qx\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}. \tag{1}$$

La solución para el caso estacionario se construye en la sección 10.3; en este problema específico, existen soluciones del caso general más elementales que las del estacionario. Ecuaciones diferenciales parciales del tipo de la ecuación (1) las habremos de encontrar repetidamente en el curso, por lo que resulta útil estudiar con detenimiento un método para resolverlas.

En primer lugar, hacemos una transformación de Fourier en el espacio x para eliminar la doble derivada espacial; en concreto, escribimos

$$\psi(x,t) = \int \varphi(k,t)e^{ikx}\,dk, \qquad \varphi(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int \psi(x,t)e^{-ikx}\,dx.$$

Se cumple la siguiente relación entre las amplitudes iniciales:

$$\varphi_0 \equiv \varphi(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int \psi_0(x)e^{-ikx}\,dx; \quad \psi_0(x) \equiv \psi(x,0).$$

De la segunda de las ecuaciones anteriores se sigue que

$$\frac{\partial\varphi}{\partial k} = -\frac{i}{2\pi}\int x\psi e^{-ikx}\,dx,$$

por lo que, al multiplicar la ecuación (1) por $(2\pi)^{-1}e^{-ikx}\,dx$, al integrar sobre x y al combinar con las ecuaciones anteriores, se obtiene una ecuación diferencial transformada que es de primer orden solamente:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{q}{\hbar}\frac{\partial\varphi}{\partial k} + \frac{i\hbar}{2m}k^2\varphi = 0. \tag{2}$$

Para resolver esta ecuación empleamos el método de las características.[6] Consideramos el sistema de ecuaciones subsidiarias

$$\frac{dt}{1} = -\frac{\hbar dk}{q} = -\frac{2m}{i\hbar k^2}\frac{d\varphi}{\varphi},$$

con solución

$$\varphi = \varphi_1 e^{i\hbar^2k^3/6mq}, \qquad k - k_0 = -\frac{q}{\hbar}t,$$

en donde φ_1 y k_0 son constantes. Considerando φ_1 como función de k_0, de aquí se sigue que

$$\varphi_1 \equiv \varphi_1(k_0) = \varphi_1\left(k + \frac{q}{\hbar}t\right) = \varphi\, e^{-i\hbar^2k^3/6mq}.$$

En particular, para $t = 0$ se tiene que

$$\varphi_1(k) = \varphi_0 e^{-i\hbar^2k^3/6mq}.$$

Si eliminamos φ_1 de entre estas dos ecuaciones se obtiene

$$\begin{aligned}\varphi = \varphi_1\left(k + \frac{q}{\hbar}t\right)e^{i\hbar^2k^3/6mq} &= \varphi_0 \exp i(\hbar^2/6mq)\left(-3qtk^2/\hbar - 3q^2t^2k/\hbar^2 - q^3t^3/\hbar^3\right)\\ &\equiv \varphi_0 K(k,t).\end{aligned}$$

Introduciendo esta expresión en la transformada de Fourier de ψ y escribiendo el coeficiente $\varphi_0(k + qt/\hbar)$ en términos de ψ_0 obtenemos

$$\psi = \int \varphi_0 K(k,t)e^{ikx}\,dk = \frac{1}{2\pi}\iint \psi_0(x')e^{-ix'(k+qt/\hbar)}K(k,t)e^{ikx}\,dx'\,dk.$$

Como

$$\begin{aligned}\int dk\, e^{i(x-x')k}K(k) &= \int dk\, \exp\left[-\frac{i\hbar t}{2m}k^2 - \frac{iqt^2}{2m}k + i(x-x')k - \frac{iq^2t^3}{6\hbar m}\right]\\ &= \frac{\text{const.}}{\sqrt{t}}\,\exp\left[-\frac{iq^2t^3}{6m\hbar} + \frac{im}{2\hbar t}\left(x - x' - \frac{qt^2}{2m}\right)^2\right]\end{aligned}$$

[6] Véase, por ejemplo, *Partial Differential Equations of Mathematical Physics* de A. G. Webster (Dover, 1955), sección 24, o *Mathematical Methods of Physics* de J. Mathews y R. L. Walker (Benjamin, Nueva York, 1965), sección 8.2.

(no es necesario especificar la constante, pues la absorbemos en la normalización), podemos escribir el paquete en la forma

$$\psi(x,t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \int dx' \psi_0(x') \exp\left[\frac{im}{2\hbar t}\left(x - x' - \frac{qt^2}{2m}\right)^2 - \frac{iq^2t^3}{6m\hbar} - \frac{iqx't}{\hbar}\right], \quad (3)$$

que es la solución general del problema propuesto.

Si consideramos el caso particular en que las partículas se encuentran inicialmente en un solo punto, $\psi_0(x') = \delta(x' - x_0)$, obtenemos el propagador:

$$\begin{aligned} K(x,t|x_0,t_0) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar T}} \exp\left[\frac{im}{2\hbar T}\left(x - x_0 - qT^2 m\right)^2 - \frac{iqx_0T}{\hbar} - \frac{iq^2T^2}{6m\hbar}\right] \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar T}} \exp\left[\frac{im}{2\hbar T}(x-x_0)^2 - \frac{iqT}{2\hbar}(x+x_0) - \frac{iq^2T^3}{24m\hbar}\right], \end{aligned} \quad (4)$$

donde se escribió $T = t - t_0$ y A se determinó con la condición de normalización.

Podemos usar la expresión anterior para calcular la densidad de la corriente de partículas; así se obtiene

$$j = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\psi^{*\prime} - \psi^*\psi') = \rho\frac{x - x_0 - q(t-t_0)^2/2m}{t - t_0} = \rho v.$$

Este resultado muestra que el centro del paquete se desplaza con apego a las leyes clásicas, con aceleración q/m. Más adelante (sección 9.3) tendremos oportunidad de conocer la razón de esta coincidencia.

Problema ilustrativo 5.3. *Demuestre que puede utilizarse un potencial complejo para simular (modelar) la existencia de fuentes o sumideros de partículas. Demuestre que la absorción de partículas exige que si el potencial tiene la forma $V = V_r + iV_i$, entonces $V_i < 0$. Suponiendo que V_i es una constante cuya forma es $V_i = -\hbar\lambda/2$, muestre que λ puede interpretarse como el coeficiente de absorción.*

Solución. La ecuación de Schrödinger para un potencial complejo es

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + (V_r + iV_i)\psi.$$

Al multiplicar esta ecuación por ψ^*, su compleja conjugada por ψ y al restar los resultados, obtenemos

$$i\hbar\frac{\partial\psi^*\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) + 2iV_i\psi^*\psi;$$

si identificamos la densidad de partículas y de corriente, podemos reescribir este resultado en la forma de una ecuación de continuidad con una fuente que depende de la propia densidad de partículas (ver el problema ilustrativo 2.1):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{j} = 2V_i\rho/\hbar. \quad (1)$$

Con esto queda resuelta la primera parte del problema. Si integramos la ecuación (1) sobre todo el espacio e identificamos $\int \rho\, d^3x$ con el número total de partículas N, obtenemos

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2}{\hbar}\int V_i \rho\, d^3x.$$

Si las partículas son absorbidas, se debe tener $dN/dt < 0$, lo que requiere que $\overline{V_i} \equiv \int V_i \rho\, d^3x < 0$; para V_i constante, esto significa que $V_i < 0$.

Cuando la parte imaginaria del potencial es constante existe una solución de la ecuación de Schrödinger de la forma

$$\psi = e^{-i\alpha t}\varphi(\mathbf{x}),$$

donde α es una constante compleja, y $\alpha = \omega + i\sigma$. Sustituyendo obtenemos que debe cumplirse que (escribimos $V_i = -\hbar\lambda/2$):

$$\hbar\alpha\psi = \hbar(\omega + i\sigma)\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V_r\psi - i\frac{\hbar}{2}\lambda\psi.$$

Escogemos la componente imaginaria σ tal que el término que la contiene cancele la componente imaginaria del potencial, para lo cual basta considerar que $\sigma = -\lambda/2$. La ecuación de Schrödinger resultante para ψ es la convencional para el caso estacionario, pero la función de onda es

$$\psi = e^{-\lambda t/2 - i\omega t}\varphi.$$

Vemos que la densidad de partículas decrece ahora exponencialmente con el tiempo:

$$\rho = e^{-\lambda t}|\varphi|^2; \tag{2}$$

esto se debe a que, según la ecuación (1), el número de partículas que se absorben en un tiempo dt es proporcional a la densidad (instantánea) de partículas. A su vez, la ecuación (2) muestra que λ mide la intensidad de la absorción y determina con ello la *vida media* del sistema (tiempo $\tau = 1/\lambda$ en que ρ decae a $1/e$ de su valor inicial). En la sección 6.3 se estudiará con mayor detalle un problema análogo al presente (pero con potenciales reales).

Problema ilustrativo 5.4. *Demuestre que la ecuación de Schrödinger es invariante frente a una transformación de Galileo y analice con detalle sus resultados.*

Una transformación de Galileo de un sistema de coordenadas consiste en pasar de un sistema original O con coordenadas x, t a otro O' con coordenadas x', t' que se desplaza con velocidad constante u respecto de O.

Solución. Por simplicidad consideraremos el caso unidimensional. La transformación de Galileo la escribimos en la forma

$$x = x' + ut', \quad t = t'. \tag{1}$$

Consideremos la ecuación de Schrödinger en el sistema O',

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t'} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi'(x',t')}{\partial x'^2} + V'(x',t')\psi'(x',t'). \tag{2}$$

La probabilidad de estar en un intervalo dx en ambos sistemas es la misma, por lo que

$$|\psi(x)|^2\,dx = |\psi'(x')|^2\,dx' = |\psi'(x')|^2\,J(x',x)dx = |\psi'(x')|^2\,dx,$$

pues el jacobiano de la transformación de las coordenadas es 1. Por lo tanto debe cumplirse que

$$\psi(x) = \psi'(x')e^{if}, \tag{3}$$

donde $f = f(x,t)$ es una función real. La amplitud de una onda clásica permanece invariante frente a una transformación de Galileo, lo que implica que $f = 0$. Veremos a continuación que éste no es el caso aquí, lo que demuestra que la amplitud $\psi(x,t)$ no corresponde a la de una onda en el sentido clásico.

Se tiene que

$$\frac{\partial}{\partial x'} = \frac{\partial}{\partial x}, \qquad \frac{\partial}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial t} + u\frac{\partial}{\partial x}, \qquad V'(x',t') = V(x,t)$$

(la última igualdad se debe al carácter escalar del potencial). Sustituyendo esto y (3) en (2) se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\psi + i\hbar\left(\frac{\hbar}{m}\frac{\partial f}{\partial x} - u\right)\frac{\partial\psi}{\partial x} + \left[\left(\frac{i\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 - \hbar u\frac{\partial f}{\partial x} - \hbar\frac{\partial f}{\partial t}\right)\right]\psi.$$

La única posibilidad para que esta expresión se reduzca a la ecuación de Schrödinger en el sistema de referencia O es que la función f satisfaga las siguientes tres condiciones:

$$\frac{\hbar}{m}\frac{\partial f}{\partial x} - u = 0, \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 0, \qquad \frac{\hbar}{2m}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 - u\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

(La segunda de estas condiciones se sigue de la primera.) De las dos primeras se sigue que f tiene la forma

$$f = \frac{m}{\hbar}ux + g(t),$$

resultado que, sustituido en la tercera, conduce a (omitimos una constante de integración irrelevante):

$$f = \frac{m}{\hbar}\left(ux - \tfrac{1}{2}u^2t\right). \tag{4}$$

Puesto que existe la función f, se ha recuperado la ecuación de Schrödinger para el sistema O, lo que comprueba la invariancia de forma de esta ecuación frente a una transformación de Galileo. Sin embargo, como $f \neq 0$, comprobamos que no se trata de una onda física en el sentido clásico.

Consideremos ahora el resultado para una partícula libre en O', para la que tenemos

$$\psi'(x',t') = Ne^{i(kx'-\omega t')}, \qquad p = \hbar k, \qquad E = \hbar\omega = \hbar^2k^2/2m.$$

El resultado (3) lo podemos escribir ahora en la forma

$$\psi(x,t) = N \exp\left[i\frac{p+mu}{\hbar}x - i\frac{(p+mu)^2}{2m\hbar}t \right]. \tag{5}$$

Esta función de onda describe una partícula libre con momento $p + mu$, como era de esperarse. El resultado, sin embargo, resuelve una aparente contradicción. La fase de la onda plana $\psi'(x', t')$ podemos escribirla de la siguiente forma, siendo ν y λ la frecuencia y la longitud de onda, y $v = \lambda\nu$, su velocidad de propagación:

$$kx' - \omega t' = 2\pi\left(\frac{x'}{\lambda} - \nu t'\right) = \frac{2\pi}{\lambda}\left(x' - vt'\right).$$

De aquí vemos que la longitud de onda (de de Broglie) es $\lambda = 2\pi/k$, de donde se sigue la relación de de Broglie

$$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}.$$

Es aquí donde se manifiesta la aparente contradicción, pues al pasar de O a O' *la longitud de onda de una onda ordinaria no se modifica*. Sin embargo, el momento se modifica, pues pasa de p a $p + mu$, lo que aparenta ser incompatible con la invariancia de Galileo demostrada y la relación de de Broglie. El problema se resuelve considerando que, como hemos visto, la función de onda en realidad no se modifica como lo hace la onda clásica (la que mantiene su longitud de onda), sino siguiendo la ley expresada en las ecuaciones (3) y (4). El ejemplo de la partícula libre, ecuación (5), muestra que el resultado final describe de manera consistente una onda con momento $p+mu$, es decir, el momento se transforma como es de esperarse. En otras palabras, la ψ se transforma como se requiere para mantener la relación de de Broglie, precisamente porque *no* se transforma como una onda clásica.[7]

Problema ilustrativo 5.5. *Resuelva la ecuación de Klein-Gordon para la partícula libre y muestre que rigen las leyes relativistas.*

Solución. La ecuación por resolver es

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi. \tag{1}$$

Proponemos una solución de la forma de una onda plana,

$$\psi = A\exp\left[-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}\right].$$

Si calculamos las derivadas espaciales y temporales de esta función y sustituimos en la ecuación de Klein-Gordon, resulta que debe cumplirse que

$$\left(-k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}\right)\psi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi.$$

[7] Un análisis más detallado de este punto puede verse en J. M. Lévy-Leblond, *Am. J. Phys.* **44** (1976) 1130. Véase también el problema adicional 9.11.

Si eliminamos factores comunes y simplificamos, vemos que los parámetros ω y k están relacionados en la siguiente forma (llamada *relación de dispersión.* a partir de la óptica):

$$\hbar^2\omega^2 = \hbar^2c^2k^2 + m^2c^4.$$

Comparando con la expresión relativista para la partícula libre

$$E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$$

vemos que el resultado es compatible con las condiciones

$$E = \hbar\omega, \qquad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}.$$

Estas relaciones coinciden con las no relativistas, lo que permite identificar ω y $\mathbf{k}$ con la energía y el momento (en unidades adecuadas), respectivamente; sin embargo, la relación entre estas variables dinámicas es ahora la dada por la relatividad especial. Este resultado muestra que la ecuación de Klein-Gordon (1) representa la generalización relativista de la ecuación de Schrödinger para la partícula libre.

Nótese que para el momento $\mathbf{k}$ dado, además de la solución usual $E = \hbar\omega$ (energía positiva), existe la solución sin análogo clásico $E = -\hbar\omega$ (energía negativa). Es característico de las teorías relativistas incorporar simétricamente ambas posibilidades; esto conduce a la aparición de fenómenos relativistas sin contraparte clásica, como, por ejemplo, la existencia de las antipartículas.

Problemas

5. 1. Demuestre que si ψ_1 y ψ_2 son soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se cumple la siguiente relación que generaliza la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi_1^*\psi_2 + \frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi_2\nabla\psi_1^* - \psi_1^*\nabla\psi_2) = 0.$$

5. 2. Estudie con detalle la continuidad de ψ' en los siguientes problemas unidimensionales:

a) pozo rectangular con $|V| \to \infty$;
b) $V(x) = a\delta(x - x_0)$.

5. 3. Demuestre que el propagador $K(x, t|x', t')$, ecuación (5.22), es una solución de la ecuación de Schrödinger y que el propagador $K_c(x, t|x', t')$, ecuación (5.23), es una función de Green de la misma ecuación. ¿Qué propiedades posee K_c que lo distinguen de otras posibles funciones de Green de la ecuación de Schrödinger?

5. 4. Demuestre que el propagador dado por la ecuación (5.22) posee la siguiente propiedad integral:

$$K(x_1, t_1|x_2, t_2) = \int K(x_1, t_1|x, t)K(x, t|x_2, t_2)\,dx, \quad t_1 < t < t_2.$$

5. 5. Estudie con detalle el movimiento del paquete que es descrito por la amplitud (5.28).

5. 6. Deduzca las ecuaciones (5.26) y (5.27).

5. 7. Un sistema físico se encuentra inicialmente (en $t = 0$) en un estado que es superposición de las eigenfunciones φ_1 y φ_2 de un hamiltoniano para energías propias E_1 y E_2, respectivamente. El estado φ_1 es tres veces más probable que el estado φ_2. Escriba la función de onda inicial $\psi_0(x)$ más general posible, consistente con los datos anteriores, y determine $\psi(x,t)$ para todo $t > 0$. ¿Se encuentra el sistema en un estado estacionario? ¿Posee este estado algunas propiedades que no varían con el tiempo?

5. 8. Calcule la constante de normalización de la función de onda dada por la ecuación (3) del problema ilustrativo 5.2, suponiendo que ψ_0 está normalizada a la unidad.

5. 9. Calcule la función de onda ψ del problema anterior para el caso en que las partículas siguen inicialmente una distribución espacial inicial uniforme y se mueven con velocidad de flujo v_0. Calcule la densidad de corriente y el movimiento descrito por esta solución.

5. 10. Haga lo mismo que en el problema anterior, suponiendo ahora que la distribución espacial inicial de las partículas es gaussiana y su velocidad de flujo inicial es cero, o sea

$$\psi_0(x) = (2\pi a_0)^{-1/4} e^{-(x-x_0)^2/4a_0^2}.$$

Muestre que la anchura media del paquete crece con el tiempo según la ley:

$a(t) = a_0\sqrt{1 + \hbar^2 t^2/m^2 a_0^2}$. Note que para tiempos suficientemente grandes la anchura $a(t)$ es independiente de la anchura inicial.

Problemas adicionales

5. 1. Demuestre que la primera derivada de la función de onda es continua en los puntos donde $V(x)$ posee una discontinuidad finita.

5. 2. En la función de onda

$$\psi(x) = \varphi(x) e^{ip_0 x/\hbar}$$

con $\varphi(x)$ real, ¿cuál es el significado de la constante p_0?

5. 3. Como la ecuación de Schrödinger es de primer orden respecto del tiempo, su solución $\psi(t)$ está unívocamente determinada por $\psi(0)$. Esta relación puede escribirse en la forma

$$\psi(t) = \hat{S}(t)\psi(0),$$

en donde $\hat{S}(t)$ es un operador apropiado. Demuestre que

a) si la ecuación de Schrödinger se escribe en la forma $i\hbar\partial\psi/\partial t = \hat{H}\psi$, entonces $\hat{S}(t)$ satisface la ecuación $i\hbar\dot{\hat{S}}\psi = \hat{H}\psi$, y es unitario, es decir, $\hat{S}^\dagger = \hat{S}^{-1}$.

b) si el operador $\hat{H}$ no depende del tiempo, entonces $\hat{S}(t)$ tiene la forma

$$\hat{S}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}.$$

(El operador exponencial se define a través de su serie de potencias.)

5. 4. Demuestre que un estado que no es estacionario no puede tener una función de onda separable de la forma $\psi(x,t) = \chi(t)\varphi(x)$.

5. 5. El resultado (5.15) para el flujo de probabilidad $\mathbf{j}(\mathbf{x},t)$ no está determinado de forma única por la ecuación de continuidad (5.12), pues esta última tiene como solución general $\mathbf{j}(\mathbf{x},t) + \mathbf{g}(\mathbf{x},t)$, con $\mathbf{g}(\mathbf{x},t)$ una función vectorial tal que $\nabla \cdot \mathbf{g}(\mathbf{x},t) = 0$. Demuestre que si el movimiento se realiza en una sola dimensión, esta falta de unicidad formal no tiene efecto alguno y el resultado (5.15) es prácticamente único.

5. 6. Considere la ecuación de Klein-Gordon

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi(x,t) = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi(x,t).$$

Demuestre que se satisface una ley de conservación similar a la ecuación (5.12), con

$$\mathbf{j}(x,t) = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi\right).$$

¿Cuánto vale ahora $\rho(x,t)$? A partir de este resultado analice por qué la ecuación de Klein-Gordon no es un buen candidato para sustituir la ecuación de Schrödinger para electrones en el caso relativista.

5. 7. Calcule la corriente de probabilidad para la función de onda

$$\psi(r) = \frac{e^{ikr}}{r},$$

donde $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, y examine su comportamiento para valores de r muy grandes. Interprete su resultado.

5. 8. Determine la expresión para el potencial cuántico definido en el problema PV.16 para la función de onda (no normalizada):

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[ikx - \frac{i\hbar tk^2}{2m} - \tfrac{1}{2}a(k-k_0)^2\right] dk$$

y demuestre que se anula en el límite $\hbar \to 0$.

5. 9. Una partícula se encuentra en su estado base en un pozo cuadrado infinito unidimensional de anchura L. Repentinamente, en $t = 0$, la pared derecha del pozo se desplaza de $x = L$ a $x = 2L$. ¿Se encuentra todavía la partícula en un estado estacionario? Calcule la probabilidad del nuevo estado base.

6. Barreras y pozos unidimensionales

6.1. Escalón rectangular

Es posible obtener conclusiones generales cualitativamente correctas respecto del comportamiento de corpúsculos cuánticos (electrones, por ejemplo) en presencia de potenciales más o menos arbitrarios, si los modelamos con funciones que reproduzcan sólo sus rasgos fundamentales sin prestar atención a los detalles. Por ejemplo, para muchos propósitos lo esencial de un potencial atractivo queda contenido en un pozo de potencial rectangular, mientras que las propiedades de un potencial repulsivo se modelan correctamente con una barrera rectangular. Esta sustitución del potencial real por otro más simple, pero que preserva sus características básicas, tiene la gran ventaja de permitirnos estudiar lo esencial de la situación física con métodos matemáticos simples.[1]

Tomando en cuenta lo anterior, en este capítulo estudiaremos el comportamiento de los electrones en potenciales rectangulares unidimensionales. Sin embargo, para ganar claridad es conveniente ver primero cómo podemos aproximar en el laboratorio un potencial abrupto. Supóngase que se construye un sistema de vacío que contiene en su interior tubos metálicos alineados y separados por *pequeños* cortes, como se muestra en la figura 6.1, y que establecemos diferencias de potencial entre las diferentes secciones de los tubos mediante baterías. Si enviamos electrones por el eje de los tubos, sufrirán aceleraciones al pasar de uno a otro debido a que el potencial al cual están sujetos sufre un cambio brusco. Por ejemplo, en la figura 6.1*a* el potencial eléctrico se eleva bruscamente de cero a V_0, lo que significa que sobre los electrones actúa una fuerza atractiva (pues su carga es negativa); si la distancia entre los tubos es realmente pequeña, el potencial aplicado podemos modelarlo con suficiente aproximación mediante el escalón rectangular mostrado en la misma figura. Análogamente, mediante un tubo separado en tres segmentos conectados a una batería como se ilustra en la figura 6.1*b,* podemos aproximar un pozo potencial rectangular.

Como las fuerzas o los potenciales que habremos de manejar en este curso suelen ser de origen electromagnético y no producidos por baterías en la forma mostrada,

[1] Los pozos semiconductores reales se construyen de manera que la interfaz entre los materiales que los forman es muy abrupta, por lo que la transición de un material a otro se produce en distancias del orden de la constante de la red. Para todo fin práctico es correcto considerar tales estructuras como pozos rectangulares.

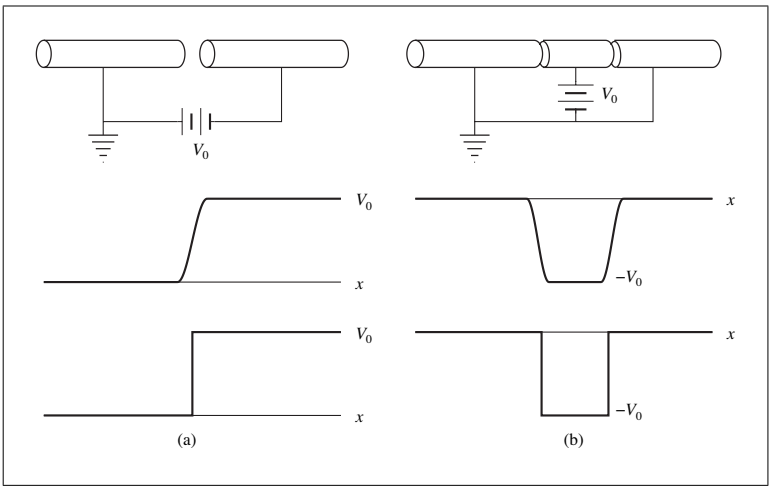

Figura 6.1. *Se muestra esquemáticamente cómo pueden producirse potenciales que varían abruptamente (primera y segunda líneas) y cómo éstos se idealizan en el presente capítulo (tercera línea) para simplificar el estudio del problema. En* (a) *se genera y modela un potencial escalón y en* (b)*, un pozo rectangular.*

que es meramente ilustrativa, las convenciones que usaremos serán frecuentemente diferentes a las que se aplicarían a los ejemplos anteriores. Más en concreto, de ser posible se acostumbra considerar que el potencial en el infinito es nulo, por lo que las partículas dentro de un pozo (es decir, amarradas al pozo) se encuentran en un estado de energía negativa; de aquí se deriva la convención de asignar energías negativas a potenciales atractivos y positivas a los repulsivos. Por ejemplo, el potencial coulombiano entre dos cargas de igual signo es positivo, mientras que si las cargas son de signo opuesto generan un potencial de interacción negativo.

Pasemos ahora a estudiar el comportamiento de un ensemble de electrones en el campo de un potencial escalón, como el mostrado en la figura 6.2; la discontinuidad la colocamos en $x = 0$. El potencial en los ejes Oy y Oz se supone constante y nulo, por lo que en estas direcciones el movimiento, si lo hay, es el de una partícula libre y no ofrece mayor interés; por lo tanto, nos limitaremos al estudio del problema unidimensional sobre el eje Ox. Aunque es posible tratar el problema en forma general, para suplicar el análisis vamos a particularizar las soluciones desde el inicio. Consideraremos que las partículas inciden sobre el escalón por la izquierda y dividiremos el estudio en dos casos: cuando la energía E es menor que el potencial repulsivo V_0 y cuando es mayor. Además, supondremos que todas las partículas incidentes llevan la misma energía.

1. $E < V_0$. En este caso el potencial refleja totalmente las partículas, como tendremos oportunidad de mostrar más adelante. Si representamos el haz incidente como una onda plana, la onda reflejada por la acción de la fuerza en $x = 0$ será también plana. La ecuación estacionaria unidimensional de Schrödinger

$$\psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0 \tag{6.1}$$

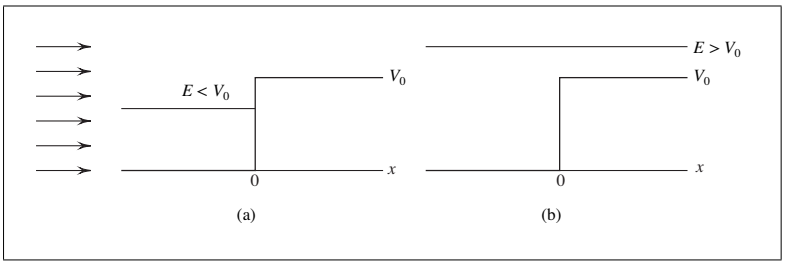

Figura 6.2. *Potencial escalón positivo (repulsivo) en $x = 0$. Los dos casos que se estudian independientemente corresponden a* (a) $E < V_0$ *y* (b) $E > V_0$. *En ambos casos se supone que las partículas inciden por la izquierda, como un haz monocromático colimado.*

se escribe simplemente como

$$\psi'' + k^2\psi = 0 \quad \text{para } x < 0, \tag{6.2a}$$

$$\psi'' - q^2\psi = 0 \quad \text{para } x > 0, \tag{6.2b}$$

en donde se usan las definiciones (3.22), que reescribimos a continuación:

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{6.3a}$$

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E). \tag{6.3b}$$

En la región $x < 0$ las partículas se mueven con energía cinética E, mientras que en $x > 0$ su energía cinética no alcanza para compensar el potencial, por lo que la diferencia $E - V$ se hace negativa. En la teoría clásica, ésta es una región inalcanzable para las partículas; veremos que la situación cuántica resulta un tanto más compleja. Las soluciones de las ecuaciones (6.2) las escribimos en la forma

$$\psi = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x \le 0, \\ Ce^{-qx}, & x \ge 0. \end{cases} \tag{6.4}$$

En la expresión para $x > 0$ hemos omitido el término con exponencial positivo, pues la condición de frontera ψ finita, cuando $x \to \infty$, impide su existencia. Para que ψ y ψ' sean continuas en el origen, se requiere que

$$A + B = C; \qquad ik(A - B) = -qC;$$

al eliminar aquí B y C de aquí, resulta

$$B = \frac{ik + q}{ik - q}A; \qquad C = \frac{2ik}{ik - q}A.$$

Sustituyendo en la ecuación (6.4), obtenemos la función de onda

$$\psi = A\left[e^{ikx} + \frac{ik + q}{ik - q}e^{-ikx}\right], \quad x < 0,$$

$$\psi = \frac{2ik}{ik - q}Ae^{-qx}, \quad x > 0.$$

De las expresiones anteriores se sigue que $|B| = |A|$, lo que sugiere que escribamos B en la forma $B = Ae^{i\alpha}$. Si simultáneamente introducimos una nueva amplitud real A_0 relacionada con la constante de normalización A mediante la expresión $A_0 = 2Ae^{i\alpha/2}$, podemos escribir C en la forma

$$C = A\frac{ik - q + ik + q}{ik - q} = A + B = A(1 + e^{i\alpha}) = Ae^{i\alpha/2}(e^{-i\alpha/2} + e^{i\alpha/2}) = A_0 \cos\frac{\alpha}{2};$$

al sustituir estos valores en la ecuación (6.4) obtenemos

$$\psi = A_0 \cos(kx - \frac{\alpha}{2}), \quad x < 0 \tag{6.5a}$$

$$\psi = A_0 \cos\frac{\alpha}{2} e^{-qx}, \quad x > 0. \tag{6.5b}$$

Ambas funciones de onda son estacionarias y reales, por lo que, usando los resultados de la sección 5.2, el flujo de partículas resulta nulo, tanto para $x > 0$ como para $x < 0$. Como no hay flujo de partículas hacia el interior del potencial, concluimos que todas las partículas son reflejadas por él; las partículas que logran penetrar lo hacen por distancias pequeñas (del orden de $\Delta x \sim q^{-1}$) y son finalmente expulsadas por el potencial. La densidad de partículas se muestra esquemáticamente en la figura 6.3 y está dada por el cuadrado de las expresiones (6.5). Son claramente visibles los efectos de la interferencia de las ondas incidente y reflejada en la región $x < 0$. Como las partículas que penetran tardan un tiempo en ser expulsadas, la onda reflejada resulta desfasada de la incidente por el ángulo $\alpha/2 = \text{arc sen}\sqrt{E/V_0}$ (lo que se obtiene al escribir $e^{i\alpha} = B/A = (ik + q)/(ik - q)$).

El ejemplo sirve también para notar un fenómeno muy curioso y característico de la mecánica cuántica. Es posible modificar el ángulo α *sin modificar* en absoluto el haz de partículas incidentes, alterando el potencial V_0, lo que desplaza el patrón de difracción, es decir, la distribución de partículas en la región $x < 0$. En otras palabras, cambios del potencial en la región $x > 0$ modifican el comportamiento de las partículas en la región $x < 0$. Desde el punto de vista de la descripción, éste es un comportamiento *no local;* tendremos oportunidad de encontrar a lo largo del texto otros ejemplos de comportamiento no local descrito por la función de onda.[2] Nótese que el hecho de que ρ no sea uniforme en $x < 0$ es otro ejemplo de estos efectos aparentemente no locales.

2. $E > V_0$. En este caso es conveniente introducir el parámetro k_1, definido por la expresión

$$k_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0), \tag{6.6}$$

de forma que podemos escribir la solución general de la ecuación de Schrödinger escribir como

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad x < 0 \tag{6.7a}$$

$$\psi = Ce^{ik_1 x} + De^{-ik_1 x}, \quad x > 0. \tag{6.7b}$$

En el caso particular que estamos analizando, en el que las partículas inciden por la izquierda, es evidente que el flujo en la región $x > 0$ es exclusivamente hacia

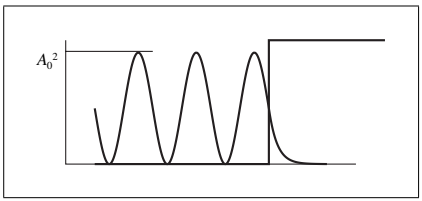

Figura 6.3. *Densidad media de partículas en presencia de un potencial escalón para $E < V_0$.*

la derecha, por lo que debemos tomar $D = 0$. A partir de las condiciones de continuidad obtenemos

$$B = \frac{k - k_1}{k + k_1} A, \qquad C = \frac{2k}{k + k_1} A,$$

y la función de onda resulta

$$\psi = A \left[e^{ikx} + \frac{k - k_1}{k + k_1} e^{-ikx} \right], \quad x < 0 \tag{6.8a}$$

$$\psi = A \frac{2k}{k + k_1} e^{ik_1 x}, \quad x > 0. \tag{6.8b}$$

Con el auxilio de esta función de onda podemos calcular el flujo neto de partículas tanto a la izquierda como a la derecha de la barrera. Calculando j con la ecuación (5.15) obtenemos, para $x < 0$,

$$j_< = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi \frac{d\psi^*}{dx} - \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) \Bigg|_{x<0} = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2). \tag{6.9}$$

Asimismo, para $x > 0$ resulta

$$j_> = \frac{\hbar k_1}{m} |C|^2. \tag{6.10}$$

Como las condiciones de frontera impuestas garantizan que la densidad de flujo sea continua, las expresiones (6.9) y (6.10) —cuyo valor es constante— deben ser iguales, es decir, debe cumplirse que

$$k(|A|^2 - |B|^2) = k_1 |C|^2.$$

No es difícil convencerse de que, en efecto, esta relación se cumple con los valores determinados para B y C; su sentido físico se revela más claramente si la reescribimos en la forma

$$k|A|^2 = k|B|^2 + k_1|C|^2. \tag{6.11}$$

A la izquierda aparece la cantidad $k|A|^2$, que es proporcional al flujo de partículas incidentes; a la derecha tenemos una contribución análoga $k|B|^2$, proporcional al flujo de partículas reflejadas, y otra proporcional al flujo de partículas transmitidas, $k_1|C|^2$ (véanse las ecuaciones (6.7), con $D = 0$). Por lo tanto, la ecuación (6.11) dice que las partículas que inciden sobre la barrera, o son reflejadas, o son transmitidas; en este caso la reflexión es parcial.

[2] El tema de la no localidad en la mecánica cuántica se trata con mayor amplitud en la sección 15.5.

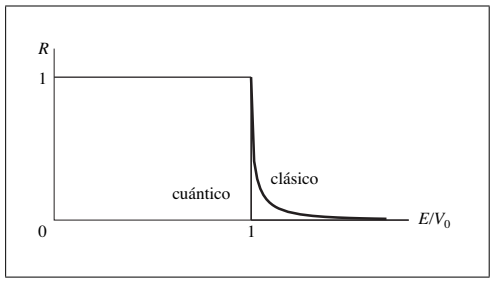

Figura 6.4. *Coeficiente de reflexión para un escalón rectangular. La curva gruesa corresponde al resultado clásico y la delgada, al cuántico; la meseta es común.*

Para ser más precisos, introducimos el coeficiente de reflexión R y el de transmisión T, como sigue:

$$R \equiv \frac{k|B|^2}{k|A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left(\frac{k-k_1}{k+k_1}\right)^2, \tag{6.12}$$

$$T \equiv \frac{k_1|C|^2}{k|A|^2} = \frac{4kk_1}{(k+k_1)^2}. \tag{6.13}$$

De (6.11) se sigue que estos coeficientes cumplen la relación

$$R + T = 1. \tag{6.14}$$

En la figura 6.4 se muestra cómo varía R con la energía E. Como vimos antes, mientras E sea menor que V_0 la reflexión será total y $R = 1$; cuando $E > V_0$ la reflexión es parcial, es decir, las partículas pueden transmitirse, pero sólo lo hacen cuando E es significativamente mayor que V_0. Observe que cuando $E \gg V_0$, $R \to 0$ y $T \to 1$. Estos resultados difieren de los clásicos, ya que al llegar al escalón potencial las partículas clásicas simplemente se desacelerarían, pero todas se transmitirían; es decir, en la teoría clásica, si $E < V_0$ los coeficientes de transmisión T y de reflexión R son 0 y 1, respectivamente, o 1 y 0 en caso contrario. Esta variación brusca del coeficiente de reflexión de 1 a 0 en $x = 0$ es sustituida en el caso cuántico por una transición continua, como la mostrada en la figura.

Es fácil convencerse de que si se hace la sustitución $k \to -k_1,\ k_1 \to -k$, que corresponde al caso en que el haz de partículas se envía por la derecha hacia un escalón atractivo, los coeficientes R y T no se modifican. El resultado es análogo a un teorema de la óptica geométrica, que establece que los coeficientes de transmisión y de reflexión de un rayo luminoso, al pasar de un medio con índice de refracción n_1 a otro con índice n_2, son iguales a los que se obtienen cuando el mismo haz pasa del medio 2 al 1. Esto confirma la posibilidad de considerar parámetros como k, k_1, etc., como índices de refracción efectivos —medidos en las unidades adecuadas— en el análogo ondulatorio de la mecánica cuántica. En esta idea se basa una de las descripciones más usuales de fenómenos cuánticos del tipo de los que aquí estudiamos.

Para finalizar esta sección cabe observar que la definición general de los coeficientes R y T es

$$R = \frac{|j_{\text{ref}}|}{|j_{\text{inc}}|}, \tag{6.15}$$

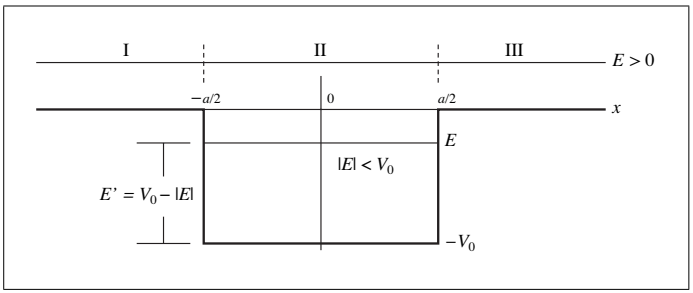

Figura 6.5. *Pozo rectangular unidimensional de potencial. El potencial en el infinito se toma como nulo.*

$$T = \frac{|j_{\text{trans}}|}{|j_{\text{inc}}|}. \tag{6.16}$$

6.2. Pozo rectangular

Consideraremos un pozo rectangular como el mostrado en la figura 6.5, de ancho a y profundidad V_0; dividimos el espacio x en tres regiones I, II y III, como se hizo en el capítulo 3 (*cf.* la figura 3.2). A fin de mantener la convención establecida, tomamos el potencial fuera del pozo como cero; de esta manera, una partícula ligada posee energía negativa, mientras que las partículas con energía positiva son dispersadas por el potencial, pero no quedan ligadas a él. Demostraremos que, como es de esperarse, el espectro es discreto en el primer caso y continuo en el segundo.

1. $-V_0 < E < 0$. En términos de los parámetros (*cf.* la figura 6.5):

$$\varkappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{2m}{\hbar^2}|E|, \tag{6.17a}$$

$$q^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|) = \frac{2m}{\hbar^2}E', \tag{6.17b}$$

las soluciones aceptables de la ecuación de Schrödinger resultan

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 e^{\varkappa x}, \quad x < -a/2, \\ \psi_{II} &= A_2 \operatorname{sen} qx + B_2 \cos qx, \quad -a/2 < x < a/2, \\ \psi_{III} &= B_3 e^{-\varkappa x}, \quad x > a/2. \end{aligned} \tag{6.18}$$

Nótese que el cambio que hemos supuesto en la convención para fijar el cero de la energía hace que la forma explícita de las expresiones usadas aquí sea diferente de la dada en las ecuaciones (3.23); lo que aquí llamamos q es lo que antes llamamos k (compárense las figuras 3.2 y 6.5), etc. Al escribir las ecuaciones (6.18) hemos tomado en cuenta el requisito de que ψ sea acotada en todo punto, por lo que algunos coeficientes (B_1 y A_3, concretamente) se han tomado como cero. Las condiciones de continuidad de ψ y ψ' (es decir, de ρ y j) en las fronteras en $x = a/2$ y $x = -a/2$ dan:

$$\begin{aligned} A_1 e^{-\frac{a}{2}\varkappa} &= B_2 \cos \tfrac{1}{2}aq - A_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq, \\ B_3 e^{-\frac{a}{2}\varkappa} &= B_2 \cos \tfrac{1}{2}aq + A_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq, \\ \varkappa A_1 e^{-\frac{a}{2}\varkappa} &= q(A_2 \cos \tfrac{1}{2}aq + B_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq), \\ -\varkappa B_3 e^{-\frac{a}{2}\varkappa} &= q(A_2 \cos \tfrac{1}{2}aq - B_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq). \end{aligned} \tag{6.19}$$

De la primera y tercera de estas ecuaciones se sigue que

$$q(A_2 \cos \tfrac{1}{2}aq + B_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq) = \varkappa(B_2 \cos \tfrac{1}{2}aq - A_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq),$$

mientras que de las dos ecuaciones restantes se sigue que

$$q(A_2 \cos \tfrac{1}{2}aq - B_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq) = \varkappa(-B_2 \cos \tfrac{1}{2}aq - A_2 \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq).$$

Esta pareja de ecuaciones implica que debe cumplirse que $A_2 B_2 = 0$,[3] por lo que uno de estos coeficientes debe tomarse como cero; si suponemos $A_2 = 0$, la solución (6.18) para ψ_{II} se reduce a una función par, $\psi_{II} = B_2 \cos qx$, mientras que si tomamos $B_2 = 0$, la solución dentro del pozo es impar, $\psi_{II} = A_2 \operatorname{sen} qx$; por lo tanto, tenemos una familia de soluciones pares y otra de soluciones impares. El estado base, carente de nodos, corresponde a una solución par; esta propiedad es común a potenciales simples como el presente (la habremos de encontrar, por ejemplo, en el oscilador armónico y varios otros problemas).

Es conveniente analizar cada caso por separado. Para las soluciones pares tomamos $A_2 = 0$ y B_2 como la constante de normalización; del sistema de ecuaciones anterior se sigue que debe cumplirse la condición de cuantización

$$q \operatorname{sen} \tfrac{1}{2}aq = \varkappa \cos \tfrac{1}{2}aq. \tag{6.20a}$$

Expresada en términos de la variable adimensional $y = \frac{1}{2}aq$ y del parámetro, también adimensional, $y_0 = \frac{1}{2}\sqrt{2ma^2V_0/\hbar^2}$, esta condición se escribe como

$$y \operatorname{tg} y = \sqrt{y_0^2 - y^2}, \tag{6.20b}$$

en donde $\varkappa$ se expresó en términos de y en la forma

$$\tfrac{1}{2}a\varkappa = \tfrac{1}{2}\sqrt{2ma^2(V_0 + |E| - V_0)/\hbar^2} = \sqrt{y_0^2 - y^2}.$$

La ecuación (6.20) es trascendental y su solución puede obtenerse de manera simple al graficar las curvas $\operatorname{tg} y$ y $\sqrt{y_0^2 - y^2}/y$; su intersección da las soluciones, como se ve en la figura 6.6*a*. Por pequeño que sea el valor del parámetro y_0 existe al menos una solución, lo que muestra que un pozo unidimensional posee al menos un estado ligado, cualquiera que sea su anchura o profundidad (siempre y cuando se anule tanto en $x = \infty$ como en $x = -\infty$). Por otro lado, conforme y_0 crece, aumenta el número de intersecciones; es decir conforme se eleva el producto $V_0 a^2$ aumenta el número de estados ligados que el pozo puede contener. En el límite en que este producto es infinito (límite que analizamos en el capítulo 3), las intersecciones se

[3] Por ejemplo, al multiplicar ambas expresiones por B_2 se obtiene la pareja de ecuaciones $A_2B_2R + B_2^2S = 0$, $A_2B_2R - B_2^2S = 0$, donde R y S son dos funciones trigonométricas linealmente independientes; al sumarlas tenemos que este sistema es consistente sólo si $A_2B_2 = 0$.

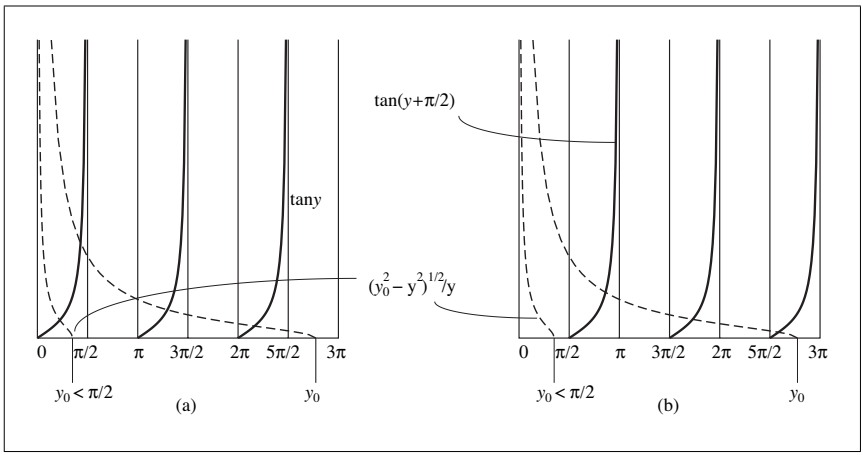

Figura 6.6. *Solución de la ecuación de eigenvalores para un pozo rectangular unidimensional; se consideran las soluciones para dos valores diferentes del parámetro* y_0*. En* (a) *se muestran las soluciones pares y en* (b) *las impares.*

hacen equidistantes en los valores $\pi/2$, $3\pi/2$, ...; por lo tanto, para un pozo muy profundo o muy ancho, o ambas cosas, para los cuales $y_0 \gg 1$, los eigenvalores de la energía están dados aproximadamente por la fórmula

$$y = \frac{1}{2}aq = \frac{a}{2\hbar}\sqrt{2mE'_n} = \pi\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

en donde $E'_n = V_0 - |E_n|$ es la energía medida desde la base del pozo. Esta expresión, reescrita en la forma:

$$E'_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}(2n+1)^2,$$

corresponde a las soluciones con n impar dadas por la ecuación (3.28) (nótese que a n impar corresponden las soluciones con ψ_{II} par y viceversa).

Las soluciones impares se obtienen siguiendo un procedimiento análogo; la ecuación de eigenvalores resulta

$$-y\cot y = y\,\mathrm{tg}\left(\frac{\pi}{2} + y\right) = \sqrt{y_0^2 - y^2} \tag{6.21}$$

y sus soluciones gráficas se muestran en la figura 6.6*b*. En esta gráfica vemos que para $y_0 \to \infty$ las soluciones corresponden a y igual a π, 2π, 3π, ..., por lo que se recuperan los valores dados por la ecuación (3.28) para n par. Por otro lado, si $y_0 < \pi/2$ no hay intersección y no se produce ningún estado ligado. En otras palabras, para que un pozo rectangular unidimensional pueda tener al menos un estado ligado impar, se requiere que

$$a^2V_0 > \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}. \tag{6.22}$$

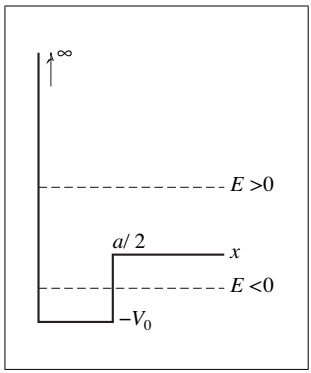

Figura 6.7. *Potencial alterno para las soluciones impares de un pozo rectangular unidimensional.*

Las soluciones impares que estamos estudiando son también soluciones del potencial mostrado en la figura 6.7, pues se anulan en $x = 0$ (precisamente por ser impares), como lo exige el potencial infinitamente repulsivo de este pozo en $x = 0$. Como tendremos oportunidad de ver en la sección 13.1, éste es el tipo de potenciales efectivos para los problemas tridimensionales; luego, concluimos que un pozo *tridimensional* no necesariamente contiene estados ligados, y que existe una condición del tipo de la dada por la ecuación (6.22) que debe cumplir el potencial para que se produzca un primer estado ligado.

En resumen, hemos demostrado que un pozo *unidimensional* posee siempre estados ligados que forman un espectro discreto; que el número de estados ligados que caben en el pozo depende de un parámetro que lo caracteriza y que es función de su anchura y profundidad efectivas, y que conforme este parámetro crece, aumenta el número de estados ligados (*cf.* el problema 6.1).

6.2.1. Transmisión resonante y dispersión resonante

2. $E > 0$. En este caso las soluciones en las tres regiones son oscilatorias:

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}, \quad x < -a/2 \\ \psi_{II} &= A_2 e^{iq_1 x} + B_2 e^{-iq_1 x}, \quad -a/2 < x < a/2 \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}, \quad x > a/2, \end{aligned} \tag{6.23a}$$

con

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad q_1^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0). \tag{6.23b}$$

Estas expresiones permiten satisfacer las condiciones de continuidad de ρ y j sin imponer ninguna condición sobre la energía, por lo que el espectro es continuo. Para ver esto, escribimos primero las condiciones de continuidad de ψ y ψ' tomando en cuenta que cuando las partículas inciden sobre el pozo por la izquierda, en la región $x > a/2$ sólo hay partículas transmitidas que fluyen hacia la derecha, es decir, que una vez más debemos tomar $B_3 = 0$ como condición inicial. Se obtiene

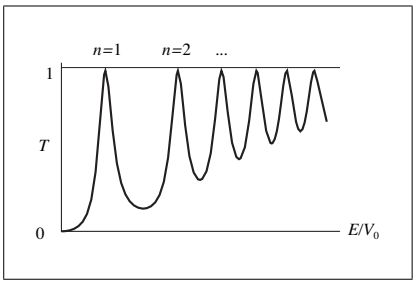

Figura 6.8. *Coeficiente de transmisión T para partículas incidentes sobre un pozo rectangular, cuando $E > 0$. V_0 es la profundidad del pozo.*

$$A_1 e^{-iak/2} + B_1 e^{iak/2} = A_2 e^{-iaq_1/2} + B_2 e^{iaq_1/2} \tag{6.24a}$$

$$A_2 e^{iaq_1/2} + B_2 e^{-iaq_1/2} = A_3 e^{iak/2} \tag{6.24b}$$

$$k\left[A_1 e^{-iak/2} - B_1 e^{iak/2}\right] = q_1\left[A_2 e^{-iaq_1/2} - B_2 e^{iaq_1/2}\right] \tag{6.24c}$$

$$q_1\left[A_2 e^{iaq_1/2} - B_2 e^{-iaq_1/2}\right] = kA_3 e^{iak/2}. \tag{6.24d}$$

Toda energía satisface este sistema, lo que corrobora que el espectro es continuo.

Debemos ahora obtener el valor de B_1 para determinar la fracción de partículas que es reflejada y el coeficiente A_3 para determinar la fracción transmitida. El cálculo es un tanto laborioso, por lo que no se presenta; sin embargo, es fácil comprobar a partir del sistema (6.24) (*cf.* el problema 6.4) los siguientes resultados, cuya gráfica se traza en la figura 6.8:

$$R = \left|\frac{B_1}{A_1}\right|^2 = 1 - T; \tag{6.25}$$

$$T = \left|\frac{A_3}{A_1}\right|^2 = \left[1 + \frac{1}{4}\left(\frac{q_1}{k} - \frac{k}{q_1}\right)^2 \operatorname{sen}^2 q_1 a\right]^{-1}. \tag{6.26}$$

Vemos que si $E \to \infty$, $q_1/k \to 1$, $(q_1/k) - (k/q_1) \to 0$ y $T \to 1$, como podríamos esperar. Sin embargo, notamos también la aparición de un nuevo fenómeno interesante: cuando sucede que $\operatorname{sen} q_1 a = 0$, es decir, para las energías

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 - V_0, \tag{6.27}$$

con n entero, el coeficiente de transmisión toma el valor $T = 1$ (figura 6.8). A estas energías todas las partículas son transmitidas, y desaparece la reflexión (precisamente como sucedería en el caso clásico); éste es el fenómeno de *transmisión resonante*.[4]

Esta transmisión resonante puede servir de modelo rudimentario para explicar fenómenos como el *efecto Ramsauer-Townsend* (1921). Este efecto se observa en la dispersión de electrones de baja energía ($< 1\,\text{eV}$) por los gases nobles, cuando a

[4] De hecho es un fenómeno de dispersión resonante unidimensional, como veremos en el capítulo 20.

ciertas energías de bombardeo bien definidas los electrones pasan a través del gas sin sufrir ninguna dispersión. Por ejemplo, el argón es esencialmente transparente a electrones con energía de 0.4 eV, pero dispersa fuertemente electrones con energía mayor o menor que este valor. En el lenguaje ondulatorio, podemos explicar, que estas transmisiones resonantes se deben a la interferencia constructiva en la región del pozo entre las ondas que cruzan hacia la derecha y la izquierda, generadas por las múltiples reflexiones en las discontinuidades. En efecto, los máximos ocurren cuando la distancia $2a$ que cubren las ondas en su viaje de ida y retorno es igual a un número entero de longitudes de onda de de Broglie; ello se sigue del hecho de que la expresión $q_1 a = \pi n$ puede escribirse alternativamente en la forma

$$\lambda = \frac{2\pi}{q_1} = \frac{2a}{n}. \tag{6.28a}$$

Es conveniente notar que la fórmula (6.27) coincide, salvo por la diferente convención sobre el origen de la energía, con la expresión (3.28) para la energía de los estados ligados del pozo; a estos niveles se les llama con frecuencia, por esta razón, niveles virtuales de energía.

Otro fenómeno interesante que los resultados anteriores permiten estudiar es el de las *resonancias,* o *estados cuasi-ligados.* Este fenómeno se da cuando el coeficiente de reflexión toma un valor máximo, lo que, según se desprende de las ecuaciones (6.25) y (6.26), ocurre aproximadamente con las energías para las cuales se cumple que

$$q_1 a = \left(n + \tfrac{1}{2}\right)\pi, \tag{6.28b}$$

correspondientes a los mínimos de la curva de T en la figura 6.8. Cuando se cumple esta condición se habla de una resonancia. Es posible mostrar, empleando métodos como los que se estudiarán más adelante (sección 7.3), que en general los paquetes de ondas permanecen en el interior del pozo menos tiempo de lo que tardaría en cruzarlo una partícula clásica de la misma velocidad, salvo cuando se cumpla la condición de resonancia (6.28*b*), pues en este caso el tiempo de permanencia resulta ser mucho mayor. Por tal razón a estos estados se les considera cuasi-ligados. La condición de resonancia es aproximadamente igual a la condición que determina la energía de los estados ligados, por lo que las resonancias se pueden interpretar como estados ligados, pero inestables. Para ver esto partimos de ecuaciones similares a las ecuaciones (6.23) pero escritas para $E < 0$, por lo que los exponentes en las regiones I y III son reales, y consideramos la situación que describe la existencia de un estado cuasi-ligado al interior del pozo, que es al que se debe la presencia de la función de onda. En esta situación no puede haber onda reflejada creciente en la zona I, por lo que debe ser $A_1 = 0$; análogamente debe ser $B_3 = 0$ para permitir sólo una onda saliente en la zona III. Definimos una amplitud de transmisión y una de reflexión mediante las relaciones $B_1 = \mathfrak{A}_r A_1, A_3 = \mathfrak{A}_t A_1$, de tal manera que $R = |\mathfrak{A}_r|^2, T = |\mathfrak{A}_t|^2$. Cuando A_1 se anula estos coeficientes se hacen infinitos. Con las condiciones de continuidad se obtiene que

$$\mathfrak{A}_r = \frac{i\dfrac{q^2+k^2}{2kq}\operatorname{sen} qa}{\cos qa - i\dfrac{q^2+k^2}{2kq}\operatorname{sen} qa}. \tag{6.28c}$$

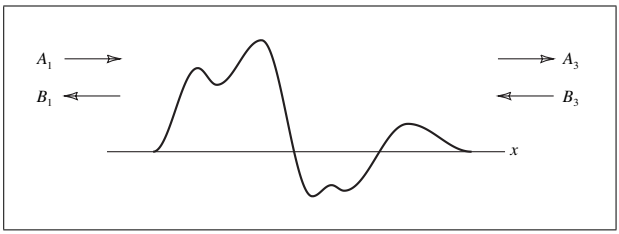

Figura 6.9. *Para un potencial arbitrario que se anula en $\pm\infty$ podemos definir una función de onda entrante en términos de las amplitudes A_1 y B_3 y otra función saliente en términos de A_3 y B_1.*

Este coeficiente tiene polos para los ceros del denominador, es decir, para las energías a las cuales se cumple que

$$\cos qa - i\frac{q^2+k^2}{2kq}\operatorname{sen} qa = 0,$$

o bien, tomando en cuenta que la energía es negativa, por lo que con $k = i\alpha$ resulta $\alpha \geq 0$ y real, y queda

$$\operatorname{tg} qa = \frac{2\alpha q}{q^2-\alpha^2}. \tag{6.28d}$$

Esta expresión coincide con la ecuación (6.20a) que determina la energía de los estados ligados de energía negativa, una vez que se expresa en términos del doble del ángulo y se toma en cuenta que $\varkappa$ en (6.20a) equivale a la α de aquí. De esta manera verificamos que la condición de resonancia (aparición de un polo en la amplitud de dispersión $\mathfrak{A}_r$) coincide sensiblemente con la condición que determina las energías de los estados ligados. Éste es un caso particular de un resultado general, que encontraremos en repetidas ocasiones en el texto desde diversas perspectivas, como en las secciones 20.6 y 20.10.

6.2.2. Matriz de dispersión para problemas unidimensionales[5]

Es ilustrativo, en especial para el trabajo futuro, considerar el problema de dispersión recién estudiado desde una perspectiva más general, que nos permitirá introducir la importante noción de *matriz de dispersión,* aunque esté aquí limitada al caso unidimensional. Como se ilustra en la figura 6.9, para un potencial arbitrario que se anula en el infinito por ambos lados podemos construir una función de onda entrante, es decir que incida sobre el pozo, en términos de los coeficientes A_1 y B_3, según puede confirmarse con las ecuaciones (6.23); es especialmente cómodo presentar estos coeficientes como una matriz columna, de tal forma que escribiremos

$$\psi_{\text{ent}} = \begin{pmatrix} A_1 \\ B_3 \end{pmatrix}. \tag{6.29}$$

Análogamente podemos construir una matriz que define la función de onda saliente:

$$\psi_{\text{sal}} = \begin{pmatrix} A_3 \\ B_1 \end{pmatrix}. \tag{6.30}$$

[5] El material que sigue puede omitirse en una primera lectura, sin apreciable pérdida de continuidad.

Nótese que en el infinito, donde $V(x) = 0$, las soluciones de la ecuación de Schrödinger son precisamente las funciones ψ_I y ψ_{III} en las ecuaciones (6.23), por lo que si conocemos las matrices entrante y saliente tendremos la función de onda completa en las regiones asintóticas. Puesto que los coeficientes A_i y B_i están relacionados linealmente (*cf.* las ecuaciones (6.24)), podemos establecer una relación lineal entre ψ_{ent} y ψ_{sal} como sigue

$$\psi_{\text{sal}} = S\psi_{\text{ent}}, \tag{6.31}$$

en donde S es una matriz 2×2. Explícitamente,

$$\begin{pmatrix} A_3 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11}A_1 + S_{12}B_3 \\ S_{21}A_1 + S_{22}B_3 \end{pmatrix}. \tag{6.32}$$

La matriz S así definida, que transforma la función de onda entrante en saliente, recibe el nombre general de matriz S o matriz de dispersión. En el caso unidimensional, conocerla nos permite determinar los coeficientes de reflexión y de transmisión.[6] Pude mostrarse que si se impone a la ecuación (6.31) la condición de que el flujo se conserve, es decir, que $T + R = 1$, la matriz S se hace unitaria, es decir, cumple la condición de $S^*_{ij} = S^{-1}_{ji}$ (véase el problema 6.9). La importancia del estudio del problema de dispersión por un potencial con ayuda de la matriz S radica en que este método ofrece una clara separación entre el problema de determinar los elementos de S, que dependen sólo de la naturaleza y dinámica del sistema, de las condiciones iniciales, que son arbitrarias y dependen del problema específico. Luego, el estudio de S es equivalente al estudio general del comportamiento dinámico del sistema, independientemente de los detalles circunstanciales y arbitrarios.

6.3. Barrera rectangular. Efecto túnel

El potencial por estudiar se ilustra en la figura 6.10; se trata de una barrera repulsiva, rectangular, de ancho a y altura V_0.

1. $E < V_0$. Como antes, consideramos sólo el caso en que las partículas inciden sobre la barrera por la izquierda. El problema es similar al estudiado en conexión con el escalón potencial en la sección 6.1; sin embargo es interesante su estudio detallado porque en este caso se presenta un nuevo fenómeno, muy importante por sus aplicaciones: el *efecto túnel*. Demostraremos que una fracción de partículas —que puede ser apreciable— logra pasar la barrera y moverse libremente al otro lado de ella. En el caso clásico esta posibilidad está totalmente prohibida por la conservación de la energía.

Usando las definiciones (6.3), la ecuación de Schrödinger y su solución general en cada una de las tres regiones definidas en la figura 6.10 (con la barrera en $(0, a)$), son

$$\begin{aligned} &\text{I.} && \psi_I'' + k^2\psi_I = 0, && \psi_I = A_1e^{ikx} + B_1e^{-ikx}, \\ &\text{II.} && \psi_{II}'' - q^2\psi_{II} = 0, && \psi_{II} = A_2e^{qx} + B_2e^{-qx}, \\ &\text{III.} && \psi_{III}'' + k^2\psi_{III} = 0, && \psi_{III} = A_3e^{ik(x-a)} + B_3e^{-ik(x-a)}. \end{aligned} \tag{6.33a}$$

La condición inicial de que las partículas incidan por la izquierda la imponemos con $B_3 = 0$. Siguiendo el procedimiento empleado en el caso anterior, a partir de

[6] El tema de la matriz de dispersión es importante y se estudia con detalle en el capítulo 20.

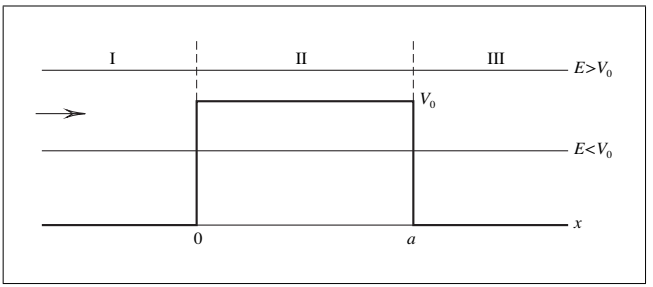

Figura 6.10. *Barrera rectangular de potencial. Para $E < V_0$ las partículas son parcialmente transmitidas, aunque en el caso clásico todas serían reflejadas. Éste es un ejemplo de efecto túnel. Para $E > V_0$ también hay reflexión parcial, aunque en el caso clásico todas las partículas serían transmitidas.*

las condiciones de continuidad de ψ y ψ' obtenemos que los coeficientes se pueden escribir en la forma

$$\begin{aligned} B_1 &= -i\frac{\varkappa^2}{2kq}A_3 \operatorname{senh} qa, \\ B_2 &= \frac{q-ik}{2q}e^{qa}A_3, \\ A_2 &= \frac{q+ik}{2q}e^{-qa}A_3, \\ A_3 &= \frac{1}{\cosh qa + i\,\frac{1}{2}\left(\frac{q}{k}-\frac{k}{q}\right)\operatorname{senh} qa}, \end{aligned} \tag{6.33b}$$

con

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad \varkappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \qquad q^2 = \frac{2m\,(V_0-E)}{\hbar^2} = \varkappa^2 - k^2.$$

El coeficiente de reflexión y el de transmisión quedan dados por $|A_3|^2$ y son

$$T = 1 - R = \left[1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k}{q}+\frac{q}{k}\right)^2 \operatorname{senh}^2 qa\right]^{-1}. \tag{6.34}$$

Para $E = V_0$ resulta $q = 0$, $\operatorname{senh} qa = 0$, pero $\lim_{q\to 0}(k/q + q/k)^2 \operatorname{senh}^2 qa = k^2a^2$, con lo que se obtiene $T = 1/(1+k^2a^2/4)$. Para cualquier energía menor, $0 < E < V_0$, se obtiene $0 < T < 1$, es decir, hay transmisión parcial del haz a través de la barrera: éste es el efecto túnel. Según la teoría clásica deberíamos esperar reflexión total, no parcial, del haz incidente, por lo que el efecto túnel se considera un resultado mecánico-cuántico sin contraparte clásica.

El mínimo valor que adquiere T corresponde al caso en que E se aproxima a 0 (límite en el cual $k \to 0$); para estas energías pequeñas, si $qa \gg 1$ podemos aproximar el seno hiperbólico con un exponencial,

$$\operatorname{senh} qa = \tfrac{1}{2}(e^{qa} - e^{-qa}) \approx \tfrac{1}{2}e^{qa}, \quad (qa \gg 1),$$

y el coeficiente de transmisión se reduce a

$$T = \left(\frac{4kq}{k^2+q^2}\right)^2 e^{-2qa}. \tag{6.35a}$$

Cuando la aproximación usada para derivar esta ecuación es válida y se cumple además que $q/k \sim 1$, podemos escribir sin grave error el coeficiente de transmisión en la forma

$$T = e^{-2qa} = \exp\left[-\frac{2a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}\right]. \tag{6.35b}$$

La dependencia exponencial en qa hace que T dependa críticamente del valor de este parámetro, por lo que para estar en condiciones de determinar con relativa exactitud el coeficiente de transmisión, es decir el efecto túnel asociado a potenciales más realistas, se hace necesario desarrollar técnicas de cálculo más elaboradas, capaces de permitirnos manejar potenciales de mayor complejidad. En el siguiente capítulo mostraremos un método especialmente útil para tales casos. Lo que interesa señalar aquí es que el efecto túnel es un fenómeno frecuente en la física atómica, molecular, nuclear, etc., e incluso se utiliza en la tecnología (fabricación de transistores, diodos túnel, etc.). Este efecto nos permite entender muchos aspectos de los fenómenos de conducción en metales y semiconductores, así como fenómenos complejos como la desintegración α nuclear, etc., temas que se tratan en el capítulo 7.

Dentro del esquema usual de la mecánica cuántica es muy difícil dar una explicación sobre el origen físico de fenómenos como el efecto túnel, pues se está describiendo a los electrones incidentes mediante una función propia de la energía, lo que se interpreta (como veremos en el capítulo 8) diciendo que los electrones portan todos la misma energía E. De hecho, en los textos se toma como *explicación* del fenómeno su *descripción* (o predicción) por la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, una explicación plausible la ofrecen las teorías que ven en la mecánica cuántica la descripción de un fenómeno estocástico, del cual la teoría usual ofrece una excelente descripción estadística, aunque no exhaustiva, del fenómeno natural. Basta que se acepte la posible existencia de fluctuaciones adicionales no contempladas en la descripción usual, para que fenómenos como el efecto túnel se vuelvan comprensibles. La legitimidad de suponer que existen fuentes de tales fluctuaciones adicionales se justifica al recordar que hay fenómenos que la teoría de Schrödinger no incorpora, como son el decaimiento espontáneo de los niveles excitados (*cf.* la sección 9.7), el Zitterbewegung (*cf.* sección 22.3), el término de Darwin o el efecto Lamb en los espectros atómicos (*cf.* sección 15.4), etc. Aceptando esta posibilidad, podemos imaginarnos que cuando una partícula incide sobre la barrera su energía no es necesariamente E, sino que puede ser mayor o menor. En el caso en que una fluctuación la haya reducido, la partícula simplemente es reflejada y contribuye a ψ_1; sin embargo, si la fluctuación eleva la energía más allá de V_0, la partícula puede pasar libremente la barrera hasta la región III. A fin de cuentas la energía se reducirá (pues fluctúa *alrededor* de E) y la partícula quedará atrapada en el lado derecho de la barrera. En esta forma, vemos que el coeficiente de trasmisión es una medida, aunque muy indirecta, de la probabilidad de que ocurran fluctuaciones suficientemente grandes de la energía como para que la partícula pueda pasar la barrera. En cuanto al origen de las fluctuaciones de la energía y, más en general,

de la estocasticidad de los electrones, tendremos oportunidad de ver una posible explicación más adelante (capítulos 11 y 23).[7]

6.3.1. Desfasamiento de la onda transmitida

Es muy instructivo analizar con mayor detalle la onda transmitida $\psi_{\text{trans}} = \psi_{III}$. Para este propósito reescribimos la amplitud A_3 en la forma (véase la ecuación (6.33b))

$$A_3 = \frac{\cosh qa - i\frac{1}{2}\left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}\right)\operatorname{senh} qa}{\cosh^2 qa + \frac{1}{4}\left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}\right)^2 \operatorname{senh}^2 qa},$$

$$A_3 = \frac{e^{i\delta}}{\left(1 + \frac{1}{4}\left(\frac{q}{k} + \frac{k}{q}\right)^2 \operatorname{senh}^2 qa\right)^{1/2}} = \sqrt{T}e^{i\delta}, \tag{6.36a}$$

donde la fase δ está dada por

$$\delta = \operatorname{arc\,tg} \frac{1}{2}\left(\frac{q}{k} - \frac{k}{q}\right) \operatorname{tgh} qa. \tag{6.36b}$$

Luego, la onda que describe el haz transmitido es

$$\psi_{\text{trans}} = \sqrt{T}e^{ik(x-a)+i\delta}. \tag{6.36c}$$

Este resultado muestra que la barrera produce dos efectos sobre el haz transmitido. El más inmediato es la reducción de la amplitud de la onda, dado por el factor $\sqrt{T}$; pero además introduce un factor de fase $e^{i\delta}$ debido al retardo que la onda sufre al pasar por la barrera. En el límite donde la barrera desaparece debemos poner $q \to k$ y se obtiene $\delta \to 0$, lo que confirma que toda la fase δ se debe en efecto a la presencia de la barrera.[8] Por esta razón a δ se le llama *desfasamiento* (o *defasaje*); en el capítulo 20 se mostrará que los procesos de dispersión de partículas pueden describirse en términos de estos desfasamientos, mientras que en la sección 7.4 se reconsiderará este problema con el propósito de determinar el tiempo de retardo (véase también la sección 13.7).

6.3.2. Efecto túnel y decaimiento espontáneo

Con el objeto de ganar un poco más de experiencia con el efecto túnel, vamos a usarlo como base para explicar el decaimiento de un sistema. Para ello modificamos el potencial anterior mediante la adición de una pared infinitamente rígida para

[7] Una explicación similar a la aquí expuesta y curvas de simulaciones numéricas que muestran el efecto, pueden verse en el artículo de M. McClendon y H. Rabitz en *Phys. Rev.* **A37**, (1988) 3479.

[8] Es más fácil pasar a este límite en el caso $E > V_0$, pues entonces basta hacer $\varkappa \to 0$; en este caso q se hace imaginaria y la tgh de la ecuación (6.36b) se transforma en tg.

obtener un pozo del cual sólo pueden salir las partículas por efecto túnel hacia la derecha (figura 6.11). Podemos escribir la solución de la ecuación de Schrödinger en la siguiente forma, considerando que A_1 es real:

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 \operatorname{sen} kx, \\ \psi_{II} &= A_2 e^{-q(x-l)} + B_2 e^{q(x-l)}, \\ \psi_{III} &= A_3 e^{ik(x-l_1)} + B_3 e^{-ik(x-l_1)}, \end{aligned} \tag{6.37}$$

con

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \qquad q^2 = \frac{2m\,(V_0 - E)}{\hbar^2}.$$

A partir de las condiciones de frontera obtenemos en la forma usual que

$$A_2 = \frac{1}{2} A_1 \left(\operatorname{sen} kl - \frac{k}{q} \cos kl \right), \tag{6.38a}$$

$$B_2 = \frac{1}{2} A_1 \left(\operatorname{sen} kl + \frac{k}{q} \cos kl \right), \tag{6.38b}$$

$$A_3 = \frac{1}{2} e^{-qa} \left(1 + \frac{iq}{k} \right) A_2 + \frac{1}{2} e^{qa} \left(1 - \frac{iq}{k} \right) B_2, \tag{6.38c}$$

$$B_3 = \frac{1}{2} e^{-qa} \left(1 - \frac{iq}{k} \right) A_2 + \frac{1}{2} e^{qa} \left(1 + \frac{iq}{k} \right) B_2. \tag{6.38d}$$

Estas ecuaciones pueden cumplirse para cualquier energía $E < V_0$; por lo tanto, el espectro es continuo en general. Sin embargo, si imponemos restricciones adicionales, el espectro puede resultar discreto. En particular, éste es el caso cuando las partículas están inicialmente confinadas en el pozo, por lo que en la región III sólo hay partículas fugadas, que se desplazan hacia la derecha. En tal caso deberemos tomar $B_3 = 0$, condición de la que se sigue que

$$\left(\operatorname{tg} kl + \frac{k}{q} \right) \left[1 + \frac{k - iq}{k + iq} e^{-2qa} \right] = \frac{2k}{q} \frac{k - iq}{k + iq} e^{-2qa}. \tag{6.39}$$

Esta expresión determina valores discretos para la energía de las partículas (cuasi) confinadas. Al comparar con la ecuación (6.21) vemos que la presencia de la barrera de anchura finita modifica los niveles de energía de las partículas dentro del pozo; más aún, las soluciones de la ecuación (6.39) son complejas. Para ver el significado de esto, recordamos que la densidad de partículas dentro del pozo es

$$\rho_I = \left| \psi_I \exp\left(-\frac{iE}{\hbar} t \right) \right|^2 = |\psi_I|^2 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (E - E^*) t \right] = |\psi_I|^2 \exp\left[\frac{2 \operatorname{Im} E}{\hbar} t \right],$$

es decir,

$$\rho_I = |\psi_I|^2 e^{-\lambda t}, \tag{6.40}$$

en donde hemos introducido el parámetro λ definido como

$$\lambda = -\frac{2}{\hbar} \operatorname{Im} E. \tag{6.41}$$

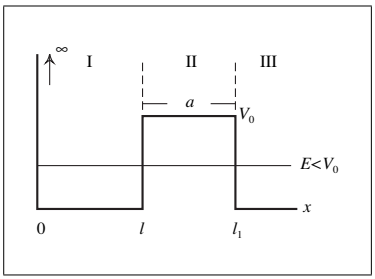

Figura 6.11. *Potencial usado para mostrar el escape de partículas confinadas en un pozo a través de una barrera finita. El número de partículas confinadas decae exponencialmente con el tiempo.*

Las ecuaciones (6.40) y (6.41) muestran que la población dentro del pozo decrece exponencialmente con el tiempo si las partículas poseen energía compleja ($\lambda \neq 0$).[9] La fuga a través de la barrera produce un decaimiento análogo al radiactivo, en el cual la fracción de la población que decae es independiente del tamaño de la población, o sea

$$\frac{dn}{n} = -\lambda dt. \tag{6.42}$$

La integral de esta ecuación diferencial es un exponencial similar al de la expresión (6.40); por lo tanto, λ^{-1} es la *vida media* del sistema, lo que significa que en un tiempo $t = 1/\lambda$ la población decrece a la fracción $1/e \approx 35\,\%$ de su valor inicial.[10]

La conclusión que obtenemos es que la parte real de la corrección de k dada por la ecuación (6.39) respecto del límite $a \to \infty$ (pozo rectangular) representa un corrimiento de los niveles de energía del pozo, mientras que la parte imaginaria de esta corrección describe la aparición de un nuevo fenómeno: los niveles dejan de ser estacionarios y se produce un decaimiento. En el presente caso, el decaimiento se debe a la fuga de los electrones atrapados en el pozo; en el caso nuclear, se tratará de la fuga de las partículas α formadas en el núcleo, y así sucesivamente. Para determinar la *tasa de fuga,* es decir la constante λ, y establecer la relación que existe entre ella y el coeficiente de transmisión, tenemos que resolver la ecuación (6.39); esto puede hacerse de manera aproximada en la siguiente forma. En el caso de una barrera infinitamente ancha ($a \to \infty$), la ecuación (6.39) se reduce simplemente a

$$\operatorname{tg} kl + \frac{k}{q} = 0,$$

que es la ecuación (6.21), como debe ser. Al escribir $E = E_0 + \delta E$, en donde E_0 es la solución dada por esta última ecuación y δE la corrección (compleja) a la energía, podemos desarrollar (6.39) en serie de Taylor alrededor de E_0. Como

$$k^2 = (k_0 + \delta k)^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E = \frac{2m}{\hbar^2}(E_0 + \delta E),$$

desarrollando el cuadrado a primer orden obtenemos $2k_0\delta k = (2m/\hbar^2)\delta E$ y podemos escribir

$$k = k_0 + \delta k = k_0 + \frac{m}{\hbar^2 k_0}\delta E + \ldots,$$

[9] En conexión con esto es útil revisar el problema ilustrativo 5.3.

[10] Puesto que la función de onda obtenida describe un estado no estacionario en el cual la población de la región I decrece con el tiempo, mientras que la de la región III crece con la migración, dicha función es solución de la ecuación completa —dependiente del tiempo— de Schrödinger.

desarrollando en torno a k_0. A primer orden en δk se obtiene, a partir de (6.39),

$$\delta k(1 + ql \sec^2 k_0 l) = 2k_0 \frac{k_0 - iq}{k_0 + iq} e^{-2qa}.$$

Consideraremos sólo el caso $k_0 l \ll 1$ (poca energía, pozo angosto), de tal manera que $\sec^2 k_0 l$ se puede tomar como la unidad. Si además el potencial es suficientemente grande para que se cumpla que $ql \gg 1$, podemos despreciar la unidad frente a ql y escribir el resultado anterior en la forma

$$\delta k = \frac{2k_0}{lq} \frac{k_0^2 - q^2 - 2ik_0 q}{k_0^2 + q^2} e^{-2qa}. \tag{6.43}$$

A partir esta expresión podemos obtener tanto los corrimientos de la energía como la constante de decaimiento; en particular, usando la relación entre la corrección al número de onda k y a la energía E, vemos que

$$\operatorname{Im} E \simeq \frac{\hbar^2 k_0}{m} \operatorname{Im} \delta k = -\frac{4\hbar^2 k_0}{ml} \frac{k_0^2}{k_0^2 + q^2} e^{-2qa},$$

resultado que, introducido en la definición (6.41), nos da el valor de λ:

$$\lambda = \frac{8v}{l} \frac{k_0^2}{k_0^2 + q^2} e^{-2qa} \tag{6.44}$$

(aquí $v = p/m = \hbar k_0/m$ es la velocidad de las partículas dentro del pozo). Si tomamos en cuenta que en la aproximación en que estamos trabajando se cumple que $q^2/(k_0^2 + q^2) \approx 1$, al comparar con la fórmula (6.35a) para el coeficiente de transmisión por la barrera, comprobamos que el resultado anterior se puede escribir en la forma

$$\lambda = \frac{v}{2l} T. \tag{6.45}$$

Ésta es la relación buscada entre la vida media y el coeficiente de transmisión. Podemos entender el significado de esta fórmula considerando que $v/2l$ es el número medio de veces que la partícula pega sobre la pared por unidad de tiempo; este valor multiplicado por la probabilidad T de que la partícula se escape en cada oportunidad nos da la probabilidad total de escape por unidad de tiempo.

2. $E > V_0$. Consideremos ahora el problema cuando la energía es mayor que el potencial, $E > V_0$, como se ilustra en la figura 6.10. El problema es análogo a los de transmisión sobre un potencial antes estudiados para todas las condiciones iniciales compatibles con la situación propuesta. Aunque un tanto más complicado en su álgebra, conduce a resultados similares a los ya conocidos y, en particular, a la posibilidad de transmisión resonante a energías definidas por la condición $\operatorname{sen} qa = 1$, es decir para $qa = n\pi$. En concreto, los coeficientes de reflexión y transmisión están dados por (véase el problema 6.5):

$$T = 1 - R = \frac{1}{1 + \left[\frac{1}{4}\left(\frac{q}{k} + \frac{k}{q}\right)^2 - 1\right] \operatorname{sen}^2 qa}. \tag{6.46}$$

Cuando q y k difieren mucho entre sí, los picos resonantes pueden ser muy agudos y notables.

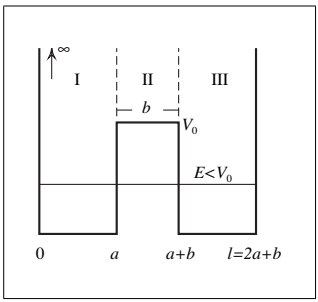

Figura 6.12. *Pozo doble simétrico rectangular. Debido a que las paredes exteriores son infinitamente rígidas, existen estados estacionarios.*

6.4. Doble pozo simétrico rectangular

El ejemplo anterior muestra que la presencia de otros potenciales vecinos altera los niveles de energía de los estados estacionarios de un pozo; en otras palabras, el comportamiento de las partículas en una región dada del espacio depende no sólo del potencial local en tal región, sino también del potencial que existe en cada punto del espacio. Esta observación es sumamente importante. Por ejemplo, si al lado de un pozo de potencial colocamos otro pozo, separado del primero por una barrera finita, la introducción del segundo pozo modificará los niveles del primero, y viceversa.

Sin embargo, más importante que el *corrimiento* de los niveles, es la modificación del *número* de posibles niveles estacionarios (o cuasiestacionarios, en el sentido de la sección anterior) contenidos en cada pozo. Por ejemplo, veremos que en el caso estudiado en esta sección cada nivel de uno de los pozos se desdobla, produciéndose una pareja de niveles cercanos, debido a la presencia del otro pozo. Este resultado refleja una regularidad general: si colocamos pozos similares uno al lado del otro (separados siempre por barreras finitas), cada nivel original se descompone en tantos niveles muy próximos entre sí como pozos se alineen. En el próximo capítulo tendremos, oportunidad de ver cómo es que este fenómeno permite entender en forma simple muchas de las propiedades de estructuras periódicas, como las de un cristal.

En términos físicos, podemos entender el fenómeno como sigue. Pensemos inicialmente en cada pozo aislado (es decir, con paredes infinitas), con sus electrones en un estado estacionario; si entonces reducimos la altura de la barrera que los separa, los niveles de energía se modifican por dos razones:

a) Las condiciones de frontera de cada pozo se modifican.
b) La presencia de una barrera finita intermedia permite el tunelaje[11] de partículas de un pozo a otro (en la sección anterior vimos que esto modifica los eigenvalores).

En el caso particular de dos pozos separados por una barrera como los mostrados en la figura 6.12, la modificación *b)* anterior tiene un doble origen: por un lado, un pozo pierde electrones por fuga y, por el otro, gana electrones que se escaparon del segundo pozo. Esto es lo que produce el desdoblamiento de niveles. Queda claro que el argumento se puede extender directamente al caso de n pozos similares. Si los

[11] También se emplea el término "tunelación"; en argentina se le llama "tuneleo".

pozos múltiples están terminados en ambos extremos de la cadena por potenciales infinitamente repulsivos, como los mostrados en la figura 6.12, existen estados estacionarios en el sistema, que se producen cuando el flujo de los electrones que se escapan de un pozo se compensa con el de los que le llegan de los otros.

Para estudiar los niveles de energía del pozo doble simétrico (figura 6.12) escribimos las soluciones estacionarias de la ecuación de Schrödinger en la siguiente forma, restringiéndonos al caso $E < V_0$ y usando las definiciones usuales, $k^2 = 2mE/\hbar^2$, $q^2 = 2m\,(V_0 - E)\,/\hbar^2$,

$$\begin{aligned} \psi_I &= A_1 \operatorname{sen} kx, \\ \psi_{II} &= A_2 e^{qx} + B_2 e^{-qx}, \\ \psi_{III} &= A_3 \operatorname{sen} k(l - x), \end{aligned} \tag{6.47}$$

con

$$l = 2a + b.$$

Al escribir el sistema (6.47) se han impuesto ya las condiciones para que ψ se anule en las fronteras $x = 0$ y $x = l$. Las restantes condiciones de frontera dan las relaciones siguientes entre las constantes:

$$A_1 \operatorname{sen} ka = A_2 e^{qa} + B_2 e^{-qa}, \tag{6.48a}$$

$$A_2 e^{q(a+b)} + B_2 e^{-q(a+b)} = A_3 \operatorname{sen} ka, \tag{6.48b}$$

$$kA_1 \cos ka = q[A_2 e^{qa} - B_2 e^{-qa}], \tag{6.48c}$$

$$q[A_2 e^{q(a+b)} - B_2 e^{-q(a+b)}] = -kA_3 \cos ka. \tag{6.48d}$$

Puesto que se tienen sólo tres constantes libres para satisfacer este sistema de cuatro ecuaciones (una de ellas, A_1, por ejemplo, la fijamos mediante la normalización), hay una condición entre los parámetros, lo que asigna valores discretos a la energía E (determinada por k). Para derivar esta condición de cuantización podemos proceder como sigue. Eliminamos primero A_2 y B_2 del sistema anterior, con lo que se obtiene la pareja de ecuaciones

$$\begin{aligned} A_1 \left(\operatorname{tg} ka + \frac{k}{q} \right) &= A_3 \left(\operatorname{tg} ka - \frac{k}{q} \right) e^{-qb}, \\ A_1 \left(\operatorname{tg} ka - \frac{k}{q} \right) &= A_3 \left(\operatorname{tg} ka + \frac{k}{q} \right) e^{qb}. \end{aligned}$$

Al dividir miembro por miembro, obtenemos la condición de cuantización

$$\left(\operatorname{tg} ka + \frac{k}{q} \right)^2 = \left(\operatorname{tg} ka - \frac{k}{q} \right)^2 e^{-2qb},$$

que puede simplificarse si extraemos la raíz cuadrada, para obtener

$$\operatorname{tg} ka + \frac{k}{q} = \pm \left(\operatorname{tg} ka - \frac{k}{q} \right) e^{-qb}. \tag{6.49}$$

Tomando en esta expresión el límite $b \to \infty$ recuperamos la condición de cuantización (6.21) para el potencial mostrado en la figura 6.7. Este resultado confirma

nuestras expectativas, pues para b finita existe una corrección con doble signo, es decir, existen dos valores de ka que satisfacen esta ecuación. Luego, si k_0 es un valor de k que corresponde al pozo de la figura 6.7, el valor final de la energía en el pozo doble de la figura 6.12 se obtiene al sumar y restar a k_0 la corrección calculada con ayuda de la ecuación (6.49). Para estimar a primer orden el valor de esta corrección, calculamos primero el valor de k_0 que satisface (6.21); es decir, escribimos

$$\operatorname{tg} k_0 a + \frac{k_0}{q_0} = 0, \qquad q_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 - k_0^2.$$

Si adoptamos $k = k_0 + \delta k$ queda ($k_0 a \ll 1$, $q_0 a \gg 1$):

$$\operatorname{tg} ka + \frac{k}{q} \approx \operatorname{tg} k_0 a + a\delta k \sec^2 k_0 a + \frac{k_0}{q_0} + \frac{\delta k}{q_0} \simeq a\delta k \left(1 + \frac{1}{aq_0}\right) \simeq a\delta k$$

(se desarrolló la tangente en serie de Taylor alrededor de k_0) y

$$\operatorname{tg} ka - \frac{k}{q} \simeq \operatorname{tg} k_0 a + \frac{k_0}{q_0} - \frac{2k_0}{q_0} = -\frac{2k_0}{q_0}.$$

Sustituyendo estos valores en la condición de cuantización, obtenemos a primer orden que

$$\delta k \approx \mp \frac{2k_0}{aq_0} e^{-q_0 b}. \tag{6.50}$$

Se deja como ejercicio investigar las funciones de onda estacionarias para los primeros niveles del sistema, tanto en el caso de soluciones simétricas como antisimétricas (véase el problema 6.6). En particular, se puede mostrar que a la función de onda par (ante una reflexión respecto al eje de simetría del potencial) del estado base corresponde la mínima energía del sistema (con δk negativa), mientras que a la función impar del estado base corresponde una energía ligeramente mayor (con δk positiva). Estas dos energías, que denotaremos con E_- y E_+, respectivamente, están dadas por la siguiente expresión, que se sigue directamente de la ecuación (6.50) y de la definición de k, la ecuación (6.3):

$$E_\pm = E_0 \pm \delta E = E_0 \pm \frac{4E_0}{aq_0} e^{-q_0 b}. \tag{6.51}$$

Las correspondientes funciones de onda $\psi_\pm$ se muestran esquemáticamente en la figura 6.13*a*.

Supóngase ahora que con ayuda de estas funciones (que describen *estados deslocalizados,* es decir con presencia en ambos pozos) construimos la siguiente función de onda (que no es una eigenfunción de la energía):

$$\psi(x,t) = a\psi_+(x) \exp\left(-\frac{iE_+}{\hbar} t\right) + b\psi_-(x) \exp\left(-\frac{iE_-}{\hbar} t\right). \tag{6.52}$$

Podemos seleccionar los coeficientes a y b para satisfacer cualquier condición inicial razonable; en particular, para $t = 0$ se tiene

$$\psi(x, t=0) = a\psi_+ + b\psi_-.$$

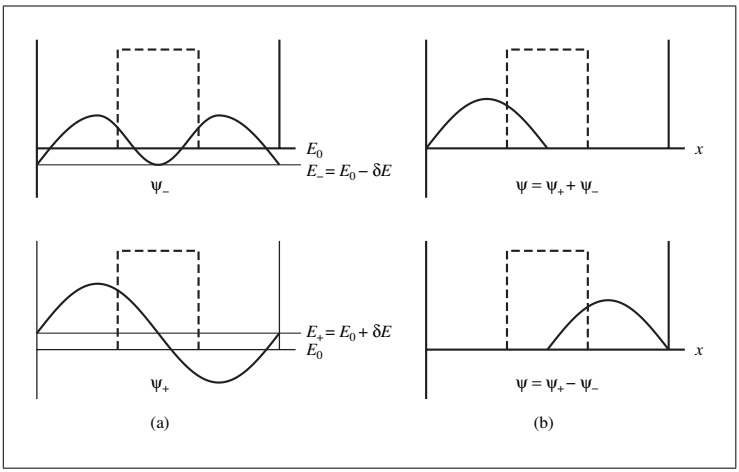

Figura 6.13. *Se muestran esquemáticamente las funciones de onda del estado base en el pozo doble. A la función de onda par ψ_- corresponde el nivel de energía E_-, mientras que a ψ_+, que es impar, le corresponde la energía ligeramente mayor E_+, como se muestra en* (a). *En* (b) *se observa que en el estado $\psi_+ + \psi_-$ las partículas se encuentran concentradas en el pozo de la izquierda, mientras que en el estado $\psi_+ - \psi_-$ se localizan básicamente en el de la derecha.*

Como puede apreciarse a partir de la figura 6.13*b,* si suponemos $a = b$ la función de onda resultante tiene un máximo grande en el pozo de la izquierda y es prácticamente nula en el de la derecha, es decir, corresponde al caso en que las partículas se encuentran inicialmente (casi) todas *localizadas* en el pozo de la izquierda; con esta condición inicial la función de onda (6.52) se reduce a

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= a\left[\psi_+ e^{-i\delta Et/\hbar} + \psi_- e^{i\delta Et/\hbar}\right] e^{-iE_0 t/\hbar} \\ &= ae^{-iE_0 t/\hbar}\left[(\psi_+ + \psi_-)\cos\frac{\delta E}{\hbar}t - i(\psi_+ - \psi_-)\,\mathrm{sen}\,\frac{\delta E}{\hbar}t\right].\end{aligned} \tag{6.53}$$

Esta expresión muestra que, en efecto, en $t = 0$ la amplitud es proporcional a $\psi_+ + \psi_-$ y las partículas se encuentran en el pozo izquierdo; pero un tiempo T después dado por $(\delta E/\hbar)T = \pi/2$, la función de onda será proporcional a $\psi_+ - \psi_-$, lo que corresponde al caso en que las partículas se *localizan* en el pozo de la derecha, es decir, en el tiempo T las partículas pasan de un pozo a otro. La función de onda (6.53) representa entonces un paquete que se transmite por tunelaje periódicamente de un pozo al otro. El período de esta oscilación está dado por

$$2T = \frac{\pi\hbar}{\delta E} = \frac{\pi\hbar}{4E_0} a q_0 e^{q_0 b}. \tag{6.54}$$

Es posible no sólo observar este efecto, sino utilizarlo en la construcción de dispositivos tecnológicos. Un ejemplo típico lo ofrece la molécula de amoniaco (NH_3), la cual, como veremos en la sección 19.3, tiene una estructura piramidal con los tres H en la base y el N en el ápice. El sistema es estable cuando el N se encuentra en cualquiera de las dos posiciones de equilibrio, simétricamente colocadas respecto al

plano definido por los H; por lo tanto, el potencial intermolecular tiene un mínimo en estas dos posiciones, es decir, se trata de dos pozos separados por una barrera. Para un análisis cualitativo del comportamiento de la molécula de amoniaco, podemos modelar el complicado potencial interatómico con pozos rectangulares. Si colocamos amoniaco en un campo electromagnético que oscila con periodo cercano a T (la estimación $T = 1/\nu$, con datos del NH_3, muestra que corresponde a frecuencias en la banda de las microondas, con longitud de onda cercana a 1.25 cm), la absorción de radiación por la molécula estimula transiciones entre ambos estados de equilibrio. Este fenómeno fue aprovechado para la construcción del máser,[12] que en esencia consiste en un dispositivo que contiene moléculas de NH_3 inicialmente en el estado ψ_+; cuando se le irradia con el tenue campo de microondas captadas por un radiotelescopio, se inducen transiciones hacia el estado ψ_-. La energía liberada se utiliza para detectar la presencia de la radiación. El dispositivo opera como un amplificador de microondas por emisión estimulada de radiación, de lo cual proviene su nombre.

Se han construido también relojes que operan con base en estas transiciones, para aprovechar la extraordinaria estabilidad de la frecuencia de operación de los generadores moleculares. Por ejemplo, un reloj molecular puede operar con una precisión de un segundo en varios centenares de años. La gran exactitud de la marcha permite construir relojes independientes pero sincronizados, lo que ha favorecido su utilización para comprobar algunas predicciones de la teoría de la relatividad a primer orden en la velocidad. En otras condiciones esto es imposible, pues en los experimentos usuales de interferencia, que reclaman el uso de un solo reloj, deben usarse trayectorias luminosas cerradas, lo que permite observar sólo efectos de segundo orden, es decir, proporcionales a $(v/c)^2$.

Otro dispositivo que hace uso del fenómeno cuántico de interferencia entre electrones que provienen de diferentes flujos coherentes es el *squid,*[13] aparato que ha adquirido gran importancia en los últimos años como magnetómetro de alta sensibilidad y que encuentra un amplio número de aplicaciones en la biomedicina, la geofísica, la investigación, etc. Se trata de un instrumento que puede tener dimensiones que van del orden de micras hasta algunos centímetros y que consta de un anillo superconductor alimentado por los extremos de uno de sus diámetros e interrumpido por una o dos uniones Josephson, que son regiones semiconductoras muy estrechas en las que se produce el efecto túnel. Las dos corrientes circulantes se unen en uno de los puntos de alimentación y se superponen coherentemente; el instrumento opera a la temperatura del helio líquido (4.2 K). La corriente en el anillo produce un potencial con máximos y mínimos debidos a las interferencias cuánticas. En condiciones apropiadas de operación un squid exhibe cuantización de flujo, es decir, el flujo magnético toma valores muy cercanos a los que corresponden a los diferentes

[12] *Máser* es acrónimo de la frase inglesa *m*icrowave *a*mplification by *s*timulated *e*mission of *r*adiation. Con desarrollos tecnológicos posteriores y el empleo de transiciones adecuadas en otros materiales, se logró la amplificación de luz por radiación estimulada, dando lugar al láser (véase el capítulo 19). Estos dispositivos actúan hoy en día como amplificadores y como generadores. Los trabajos iniciales sobre máseres fueron realizados independientemente por los físicos soviéticos N. G. Basov y A. M. Projorov (1954) y el físico estadounidense C. H. Townes y colaboradores (1964).

[13] Otro acrónimo del inglés, éste de *s*uperconducting *qu*antum *i*nterference *d*evice, o sea dispositivo superconductor de interferencia cuántica.

mínimos de potencial. Un squid puede comportarse como un interferómetro de dos rendijas y realizar a nivel macroscópico situaciones similares a las que se dan en un pozo doble, con oscilaciones entre los estados localizados alrededor de los mínimos, descritas por funciones de onda similares a la (6.53), o de la molécula de amoniaco. En resumen, se trata de un dispositivo capaz de manifestar efectos de coherencia cuántica a escala macroscópica (las supercorrientes pueden diferir entre sí por una intensidad del orden de 10^{-7}A; diferencia pequeña, pero macroscópica al fin).

Para concluir señalamos que también es posible resolver el problema más realista que consiste en determinar cómo se comporta un paquete de ondas al incidir sobre una barrera o un pozo de potencial; un ejemplo de este tipo de cálculos se ve en la sección 7.4. Sin embargo, con frecuencia sus dificultades obligan a recurrir a la computación numérica. En un artículo de Goldberg *et al.* pueden verse algunas secuencias gráficas muy ilustrativas del movimiento de un paquete gaussiano unidimensional en presencia de una barrera o un pozo de potencial rectangulares, obtenidas mediante computadora.[14]

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 6.1. *Determine las funciones y los valores propios de la ecuación de Schrödinger para electrones que se encuentran en un pozo rectangular infinito tridimensional. Determine bajo qué condiciones los niveles de energía son degenerados.*

Solución. Llamaremos a_1, a_2, a_3 a los lados x, y, z, respectivamente, del pozo rectangular. Al separar la ecuación de Schrödinger en un sistema de coordenadas rectangulares, se obtiene la solución

$$\psi_{n_1 n_2 n_3} = \sqrt{\frac{8}{a_1 a_2 a_3}} \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_1}{a_1} x\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_2}{a_2} y\right) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi n_3}{a_3} z\right),$$

a la que corresponde la energía

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m}\left(\frac{n_1^2}{a_1^2} + \frac{n_2^2}{a_2^2} + \frac{n_3^2}{a_3^2}\right),$$

y en donde los números cuánticos n_1, n_2, n_3 toman los valores 1, 2, 3, ... No es difícil convencerse de que si la relación entre dos lados es un entero k, $a_2 = k a_1$, entonces existe degeneración para la pareja de números cuánticos n_1, n_2 siempre que n_2/k sea un entero. En efecto, si sustituimos n_1 por n_2/k y n_2 por n_1/k, se obtiene la misma energía que con n_1 y n_2. En particular, basta que dos lados del pozo sean iguales para que exista degeneración.

Problema ilustrativo 6.2. *Considérense partículas constreñidas al plano xOy; el semiplano derecho $x > 0$ posee el potencial $V_0 > 0$, mientras que el semiplano izquierdo $x < 0$ se mantiene a potencial cero. Las partículas pueden incidir sobre la frontera en $x = 0$ oblicuamente; la energía cinética del movimiento sobre el eje Ox es $E_1 \leq V_0$, pero la debida al movimiento sobre Oy es arbitraria. Determine el flujo de partículas y analice los resultados.*

[14] A. Goldberg, H. M. Schey y J. L. Schwartz, *Am. J. Phys.* **35** (1967) 177. Las gráficas (pero no la exposición del método) están reproducidas en el texto de Saxon, sección VI.10.

Solución. En la frontera hay reflexión total de la onda que viaja en la dirección Ox, mientras que la componente y viaja libremente. La función de onda se puede factorizar en la forma $\psi = \psi_1(x)\psi_2(y)$, donde $\psi_2(y)$ en una onda plana con $E = E_2$ y $k = k_2$; podemos escribir $\psi_1(x)$ como $\psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$ para $x < 0$, y como $\psi_1(x) = Ce^{-qx}$ en la región $x > 0$ (función de onda transmitida), donde $k_1^2 = 2mE_1/\hbar^2$ y $q = \sqrt{2m(V_0 - E_1)}/\hbar$. Por lo tanto, las funciones de onda son para $x < 0$ (región I),

$$\psi_I(x, y) = (Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x})e^{ik_2y},$$

para $x > 0$ (región II),

$$\psi_{II}(x, y) = Ce^{-qx}e^{ik_2y}.$$

Al empatar las soluciones en la frontera se obtiene

$$\frac{B}{A} = \frac{k_1 - iq}{k_1 + iq} = e^{-2i\alpha}, \qquad \frac{C}{A} = \frac{2k_1}{k_1 + iq} = 2e^{-i\alpha}\cos\alpha,$$

en donde α se definió mediante la expresión

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{q}{k_1} = \sqrt{\frac{V_0}{E_1} - 1}.$$

Nótese que $|B| = |A|$, como se esperaría en el caso de la reflexión total; esto hace que la densidad de corriente en el eje Ox sea nula en la región I (obviamente lo es en la región II). Para la densidad de corriente en la dirección y se obtiene

$$j_I = 2\frac{\hbar k_2}{m}|A|^2\,(1 + \cos 2(k_1x + \alpha)) = \frac{\hbar k_2}{m}\rho_I,$$

$$j_{II} = 4\frac{\hbar k_2}{m}|A|^2e^{-2qx}\cos^2\alpha = \frac{\hbar k_2}{m}\rho_{II}.$$

La contribución constante a j_I da cuenta de la corriente j_y incidente más la reflejada; ambas componentes se interfieren, como lo demuestra el término oscilatorio, que proviene de la densidad de partículas en la región I:

$$\rho_I = 2|A|^2\,(1 + \cos 2(k_1x + \alpha))\,.$$

La densidad de corriente en la región II decae exponencialmente, penetrando en la dirección x una profundidad del orden $1/2q$; para que esta corriente se anulara se requeriría que $\cos\alpha = 0$, lo que implica que $(V_0/E_1) \to \infty$. En electrodinámica, esta condición sería equivalente a un conductor perfecto, y la penetración finita para V_0 finita corresponde al efecto *pellejo*. A esta onda se le llama *onda evanescente* y se debe a que la onda oblicua reflejada recorre un trecho de la región II antes de ser expulsada. La existencia de partículas en la región II se hace también obvia al calcular ρ_{II} (*cf.* con las ecuaciones (6.5)), que resulta

$$\rho_{II} = 4|A|^2\cos^2\alpha e^{-2qx}.$$

Cuando $E_1 = V_0, \cos\alpha = 1$ y ρ_{II} y j_{II} alcanzan su valor máximo. Nótese que una modificación de V_0 con k_1 y k_2 fijas modifica solamente *la fase* del patrón de interferencia al modificar la fase relativa entre la onda incidente y la reflejada. Esto muestra la importancia (y la observabilidad) de las fases relativas, aunque la fase global siga siendo arbitraria.

Problemas

6. 1. Muestre que para un pozo cuadrado unidimensional existen precisamente $n+1$ estados ligados pares si

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}n^2 \leq V_0 < \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}(n+1)^2,$$

y $n+1$ estados ligados impares si

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \leq V_0 < \frac{2\pi^2\hbar^2}{ma^2}\left(n+\frac{3}{2}\right)^2.$$

6. 2. Una partícula se mueve en un potencial simétrico $V(x) = V(-x)$, tal que el espectro es discreto para $E < 0$ y continuo para $E > 0$. Haga una gráfica que muestre la forma general de este potencial cuando se sabe que:

a) existe un número infinito de estados ligados;
b) existe un número pequeño de estados ligados.

Explique su argumentación. ¿Qué sucedería si el potencial dejara de ser simétrico?

6. 3. Muestre que un potencial atractivo sumamente angosto y profundo que puede representarse como una delta, $V(x) \simeq -\delta(x)/a$, contiene un solo estado ligado, y calcule el correspondiente eigenvalor de la energía. *Sugerencia:* resuelva la ecuación de Schrödinger para $x \neq 0$ y tome en cuenta que ψ' no es continua en $x = 0$.

6. 4. Calcule el valor de los coeficientes de reflexión y transmisión R y T a partir de las ecuaciones (6.24), para comprobar las ecuaciones (6.25) y (6.26).

6. 5. Derive con detalle la fórmula (6.46) para los coeficientes de transmisión y de reflexión de partículas por una barrera rectangular cuando $E > V_0$.

6. 6. Investigue y trace gráficas esquemáticas de las funciones de onda para el estado base y el primer estado excitado para un pozo doble como el que se muestra en la figura 6.12.

6. 7. En el problema anterior, determine R y T en cada pozo. Explique su resultado.

6. 8. Extienda el estudio del pozo rectangular finito al caso tridimensional usando coordenadas cartesianas. Muestre que si el pozo es muy profundo se recuperan los resultados del problema ilustrativo 6.1.

6. 9. Muestre que la matriz S de dispersión de partículas por un potencial unidimensional es unitaria. Use el resultado para mostrar que deben cumplirse las siguientes relaciones:

$$|S_{11}|^2 + |S_{12}|^2 = 1, \qquad |S_{21}|^2 + |S_{22}|^2 = 1, \qquad S_{11}S_{12}^* + S_{21}S_{22}^* = 0.$$

6. 10. Determine la forma general de los elementos S_{ij} de la matriz S que describe la dispersión de partículas por un pozo rectangular unidimensional con $E > 0$.

6. 11. Demuestre que la función de onda para $x > a/2$ de una partícula con $E > 0$ sujeta al potencial mostrado en la figura 6.7 puede escribirse en la forma $e^{i(kx+2\delta)} - e^{-ikx}$ y calcule los elementos de la matriz de dispersión en términos de la fase δ.

6. 12. Muestre que el principio de invariancia frente a una inversión temporal implica que los coeficientes de transmisión y reflexión por un escalón rectangular son los mismos, sea que las partículas inciden por la derecha o por la izquierda, con una misma energía.

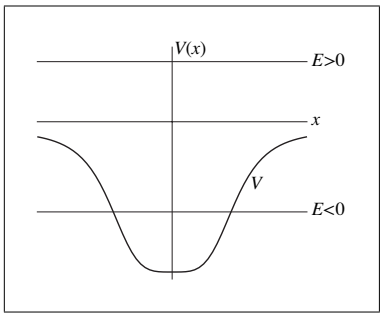

Figura 6.14.

Problemas adicionales

6. 1. ¿Qué conclusiones pueden obtenerse sobre la paridad de las eigenfunciones de la ecuación estacionaria de Schrödinger si la energía potencial es una función par de la posición, $V(x) = V(-x)$?

6. 2. Una partícula se mueve en un pozo como el ilustrado en la figura 6.14. Muestre cualitativamente la función de onda de los estados estacionarios $\psi_n(x)$.

6. 3. Un electrón de masa m_0 se mueve en un pozo de potencial unidimensional

$$V(x) = -\frac{\hbar^2 \lambda}{m_0} \delta\left(x^2 - a^2\right),$$

donde λ es una constante adimensional positiva y a es una longitud constante. Analice los estados ligados de este potencial como función de λ.

6. 4. Determine la matriz de dispersión para el potencial

$$V(x) = -a\delta(x - b).$$

6. 5. Considere el potencial $(V_0 > 0)$

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & |x| \geq a, \\ V_0 \delta(x), & |x| < a. \end{cases}$$

Encuentre la expresión que determina los eigenvalores de la energía.

6. 6. Suponga que se tiene un protón confinado dentro de una caja cúbica de lado $L = 1$ m. Calcule el número de niveles energéticos estacionarios (incluyendo la degeneración) con energía $\leq 1\,\mathrm{MeV}$ que contiene la caja.

6. 7. Calcule la relación que deben satisfacer la anchura y profundidad de un pozo rectangular finito, como función de n, para que las probabilidades de hallar a la partícula fuera y dentro del pozo en el estado estacionario $\psi_n(x)$ sean iguales.

6. 8. Muestre que la longitud de penetración dentro de la región externa de un pozo cuadrado de profundidad V_0 por partículas de masa m con energía E puede tomarse como $\delta = \hbar\left[2m(V_0 - |E|)\right]^{-1/2}$, de tal manera que el pozo sea aproximadamente equivalente a un pozo infinito de anchura efectiva $a + 2\delta$.

6. 9. Demuestre que, debido a que k aparece solamente elevada al cuadrado en la ecuación de Schrödinger, la matriz S tiene la propiedad, como función de k, de que

$$S(k)\, S(-k) = 1.$$

6. 10. Calcule el coeficiente de reflexión para partículas de masa m y energía $E < 0$, incidentes por la izquierda sobre el potencial escalón complejo

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ (1+ia)\, V_0, & x > 0, \end{cases}$$

donde a es real y $V_0 > 0$.

6. 11. Estudie las bandas de energía en el potencial periódico

$$V(x) = g \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na), \quad g, a > 0.$$

6. 12. Complete el estudio realizado en el problema PVI.18 analizando el caso $E > V_0$, y verifique que también en este caso se cumple que $\bar{v}_2/v_0$ nunca sea mayor que la unidad.

7. Métodos aproximados I: Método WKB

7.1. La aproximación semiclásica (Método WKB)

PARA ESTAR EN CONDICIONES de estudiar los efectos de potenciales más complicados, es decir más realistas que los utilizados en el capítulo anterior, es necesario idear métodos que permitan resolver la ecuación de Schrödinger para potenciales arbitrarios. En general, no es posible construir soluciones exactas en tales casos, o bien, de ser posible, resultan demasiado complicadas y oscuras para ser de utilidad. En estos casos se acostumbra recurrir a métodos de aproximación que proporcionen una solución suficientemente buena y simple como para poder estudiar el comportamiento del sistema con ella. Existen muchos métodos aproximados y tendremos oportunidad de estudiar varios de ellos en este libro; aquí sólo expondremos una técnica de aproximación sumamente útil en problemas unidimensionales (aunque también es utilizada en problemas de más de una dimensión), cuando el sistema se encuentra en un estado de energía suficientemente alta como para garantizar que el comportamiento de las partículas sea cercano al clásico casi en todo punto. Ésta es la razón por la que el método, que fue desarrollado simultánea e independientemente por G. Wentzel, H. A. Kramers y L. Brillouin en 1926 (de cuyos apellidos derivan las siglas WKB), recibe el nombre de *aproximación semiclásica*.

Para resolver la ecuación estacionaria de Schrödinger para la amplitud ψ (que no incluye el factor temporal $e^{-i\omega t}$):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{7.1};$$

con el método WKB, escribimos ψ en la forma:[1]

$$\psi = e^{\frac{iS}{\hbar}}. \tag{7.2}$$

$S(\mathbf{x})$ es una función de $\mathbf{x}$ con dimensiones de acción, en general compleja; para determinarla sustituimos (7.2) en (7.1). Tomando en cuenta que

$$\nabla^2\psi = \nabla\cdot(\nabla\psi) = \nabla\cdot\left(\frac{i}{\hbar}\psi\nabla S\right) = \frac{i}{\hbar}(\nabla^2 S)\psi - \frac{(\nabla S)^2}{\hbar^2}\psi$$

[1] Con frecuencia, en óptica la solución de la ecuación estacionaria de onda se escribe en la forma $\exp iS(\mathbf{x})$, y a S se le conoce como *eikonal*. Por extensión en ocasiones se refiere uno al método WKB como *desarrollo del eikonal*.

y rearreglando, se obtiene

$$\frac{(\nabla S)^2}{2m} - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2 S + V = E. \tag{7.3}$$

Suponemos ahora que el sistema se encuentra en un estado tal que se cumple:[2]

$$\hbar|\nabla^2 S| \ll (\nabla S)^2; \tag{7.4}$$

en tal caso la ecuación (7.3) puede aproximarse como

$$\frac{(\nabla S)^2}{2m} + V = E. \tag{7.5}$$

Es fácil reconocer en esta expresión la ecuación de Hamilton-Jacobi de la mecánica clásica para la acción $S(\mathbf{x})$, cuyo gradiente determina el momento de la partícula (*cf.* la ecuación (5.16*b*), tomando en cuenta que $S_{\text{aquí}} \leftrightarrow \hbar S_{\text{allá}}$),

$$\mathbf{p} = \nabla S. \tag{7.6}$$

En efecto, basta sustituir esta última fórmula en la ecuación (7.5) para obtener la expresión correcta para la energía en un problema conservativo. Esto significa que si se cumple la condición (7.4), la función S puede aproximarse mediante la acción clásica dada por la ecuación de Hamilton-Jacobi. De esta observación parte la aproximación semiclásica, que consiste en suponer que en condiciones apropiadas (básicamente, que se cumpla la condición (7.4)) los problemas cuánticos pueden resolverse aproximadamente encontrando correcciones cuánticas a la acción clásica y usando esta acción corregida para determinar la función de onda.

Como las correcciones que buscamos son introducidas por el término que contiene $\hbar\nabla^2 S$, que es proporcional a $\hbar$, ellas a su vez deberán depender de $\hbar$. Con base en esto, proponemos que la solución de la ecuación (7.3) puede expresarse como un desarrollo de S en potencias de $\hbar$:

$$S = S_0 + i\hbar S_1 + (i\hbar)^2 S_2 + \cdots; \tag{7.7}$$

ninguna de las funciones S_j, con $j = 0, 1, 2, \ldots$, contiene $\hbar$, por hipótesis. Derivando esta expresión y sustituyendo en la ecuación (7.3) queda

$$\frac{1}{2m}[(\nabla S_0)^2 + 2i\hbar\nabla S_0 \cdot \nabla S_1 - 2\hbar^2 \nabla S_0 \cdot \nabla S_2 - \hbar^2(\nabla S_1)^2 + \cdots] \\ - \frac{i\hbar}{2m}[\nabla^2 S_0 + i\hbar\nabla^2 S_1 + \cdots] + V - E = 0.$$

Al anular por separado los coeficientes de cada potencia de $\hbar$ se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales para las S_j,

$$\frac{(\nabla S_0)^2}{2m} + V = E, \tag{7.8a}$$

$$\nabla S_0 \cdot \nabla S_1 - \tfrac{1}{2}\nabla^2 S_0 = 0, \tag{7.8b}$$

$$2\nabla S_0 \cdot \nabla S_2 + (\nabla S_1)^2 - \nabla^2 S_1 = 0, \tag{7.8c}$$

[2] El sentido concreto de esta condición se precisa más adelante, ecs. (7.12) y (7.29).

y así sucesivamente. La primera de estas ecuaciones permite determinar la función S_0; si comparamos con (7.5), vemos que ésta es precisamente la acción clásica del sistema, por lo que el momento medio local está dado aproximadamente por la ecuación clásica

$$\mathbf{p} = \nabla S_0. \tag{7.9}$$

Una vez determinada S_0, la ecuación (7.8b) permite obtener S_1; al sustituir S_0 y S_1 en la ecuación (7.8c) podemos determinar S_2 y así sucesivamente. En las aplicaciones usuales basta determinar S hasta el primer orden (hasta términos en $\hbar$), por lo que se acostumbra resolver sólo las dos primeras ecuaciones del sistema (7.8).

Para establecer la región de validez de esta aproximación, observamos que las ecuaciones (7.8a) y (7.9) permiten escribir la magnitud de p en la forma clásica:

$$p = \sqrt{2m(E-V)}\,, \tag{7.10}$$

y de (7.4) y (7.9) se sigue que el método semiclásico es aplicable sólo si se cumple que

$$\hbar|\nabla \cdot \mathbf{p}|/p^2 \ll 1. \tag{7.11}$$

Para apreciar mejor las implicaciones de estas dos expresiones es conveniente analizar el caso unidimensional, para el cual la ecuación (7.10) permite escribir

$$\frac{dp}{dx} = -\sqrt{\frac{m}{2(E-V)}}\,\frac{dV}{dx} = \frac{mF}{p},$$

en donde $F(x)$ representa la fuerza externa clásica que actúa sobre la partícula; al sustituir en (7.11) queda

$$|\hbar m F/p^3| \ll 1. \tag{7.12}$$

Esta relación se cumple sólo en las regiones en las que la fuerza F es pequeña y el momento p clásico es grande. Por lo tanto, podemos concluir que los efectos cuánticos son especialmente notables: *a)* en las regiones en que el potencial V varía bruscamente; y *b)* en las regiones cercanas a los puntos clásicos de retorno, para los cuales $V = E$ (en estos puntos las partículas clásicas se detienen, pues no pueden pasar a regiones en las que $V > E$). En tales zonas no es válida la aproximación semiclásica.

En nuestro tratamiento ulterior del método WKB nos limitaremos al caso unidimensional, para el cual las ecuaciones (7.8) toman su forma más simple,

$$S_0'^2 = 2m(E-V) = p^2, \tag{7.13a}$$

$$S_1' = \frac{S_0''}{2S_0'} = \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\ln S_0' = \frac{d}{dx}\ln\sqrt{p}. \tag{7.13b}$$

Al integrar, obtenemos

$$S_0 = \pm\int^x p\,dx; \quad S_1 = \ln\sqrt{p} = -\ln\frac{1}{\sqrt{p}}. \tag{7.14}$$

Por lo tanto, hasta términos lineales en $\hbar$ (solución clásica + primera corrección cuántica), la función de onda es

$$\psi = e^{(i/\hbar)(S_0 + i\hbar S_1)} = e^{iS_0/\hbar - S_1} = \exp\left[\pm(i/\hbar)\int^x p\,dx + \ln\frac{1}{\sqrt{p}}\right],$$

o sea

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left[\pm i/\hbar \int^x p\, dx\right]. \tag{7.15}$$

Para precisar mejor las ideas, es conveniente referirnos a la figura 7.1, en la que se muestra un potencial que varía suavemente, al cual podemos aplicarle el método WKB. Las regiones achuradas en torno a los puntos de retorno x_1 y x_2 deben ser excluidas de acuerdo con lo antes explicado; qué tan anchas deben ser estas zonas, lo determinamos como sigue. Alrededor de los puntos de retorno podemos aproximar el potencial con un desarrollo de Taylor a primer orden,

$$V(x) = V(x_1) + (x - x_1)V' + \cdots = E - (x - x_1)F + \cdots \tag{7.16}$$

(se tomó en cuenta que en un punto de retorno, $V = E$). Al sustituir esta expresión en la ecuación (7.10) obtenemos, para $x > x_1$,

$$p = \sqrt{2mF(x - x_1)}\,. \tag{7.17}$$

Al sustituir a su vez este resultado en la desigualdad (7.12) y al despejar, se obtiene que x'' debe escogerse de tal manera que para todo punto fuera del intervalo (x_1', x_1'') se cumpla que

$$|x - x_1| \gg \frac{1}{2}\left|\frac{\hbar^2}{mF}\right|^{1/3}. \tag{7.18}$$

Usando este criterio eliminamos de nuestro análisis las zonas vecinas a x_1 y x_2; ahora la aproximación WKB puede aplicarse con seguridad en las zonas marcadas como I, II y III en la figura 7.1.

La solución (7.15) corresponde al caso $E > V$, pues se tomó p real (véase la ecuación 7.10); por lo tanto, es la función de onda de la región II, ψ_{II}. Para construir esta función notamos que la solución general es la suma de las dos soluciones exponenciales imaginarias con coeficientes arbitrarios; reescribiendo esto en términos de funciones trigonométricas, empleando como constantes de integración una amplitud y una fase y definiendo esta última a partir de x_1, queda

$$\psi_{II}(x) = \frac{A_2}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\, dx' + \alpha_2\right], \quad x_1'' \le x \le x_2'. \tag{7.19}$$

En las regiones I y III, $V > E$ y p es imaginaria, por lo que los exponenciales contienen argumento real; por lo tanto, debemos escribir

$$\psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{|p|}}\left[A_3 \exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} |p(x')|\, dx'\right) + B_3 \exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} |p(x')|\, dx'\right)\right], \tag{7.20}$$

y una expresión análoga en la región I para $x \le x_1'$. En esta expresión $|p|$ está definido como

$$|p| = \sqrt{2m(V - E)}. \tag{7.21}$$

Estos resultados determinan la forma general de las soluciones WKB en cualquier condición. Ellos muestran que en las regiones que permite la teoría clásica la función de onda es oscilatoria, mientras que tiende a decaer exponencialmente en las regiones prohibidas, con posibles máximos locales.

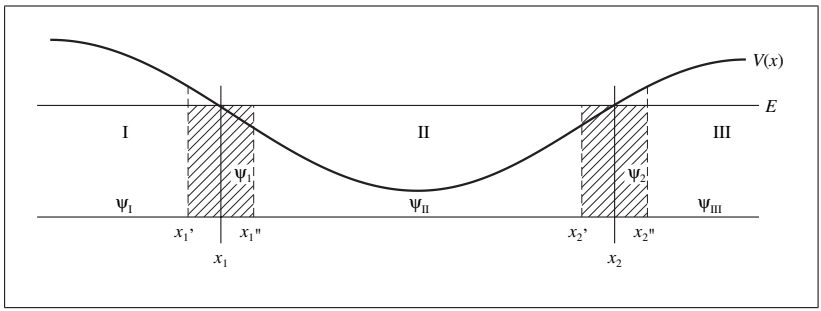

Figura 7.1. *En las regiones I, II y III es aplicable el método WKB.*

Queda aún por resolver el problema de empatar (o coser) estas soluciones para garantizar que las diversas porciones de la función de onda sean parte de una misma función. El problema no es simple, porque no podemos usar las soluciones anteriores para pasar de una región a otra debido a la singularidad de ψ en los puntos de retorno. Como ejemplo del procedimiento por seguir para resolver esta dificultad aproximamos el potencial en la ecuación de Schrödinger cerca del punto de retorno x_2 con la expresión (7.16) y resolvemos la ecuación resultante para obtener una solución válida en la región $x_2' < x < x_2''$, a la que llamaremos ψ_2; ahora empatamos ψ_{II} con ψ_2 en x_2' y ψ_2 con ψ_{III} en x_2'' (véase la figura 7.1), lo que establece las relaciones buscadas entre las constantes A_2, A_3 y B_3. El procedimiento es laborioso, requiere el empleo de funciones de Bessel y, tratándose de un asunto puramente técnico y árido que puede consultarse en la literatura, preferimos omitirlo aquí y presentar sólo los resultados finales.[3] El par de soluciones empatadas a ambos lados de x_2, obtenido con la hipótesis de que en la región III existe sólo exponencial decreciente, es

$$\psi_{II}(x) = \frac{A}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\int_x^{x_2} p(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}\right], \quad x < x_2'; \tag{7.22}$$

$$\psi_{III}(x) = \frac{A}{2\sqrt{|p|}} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} |p(x')|\,dx'\right], \quad x > x_2''. \tag{7.23}$$

Un resultado análogo se obtiene para las soluciones alrededor del punto de retorno en x_1, pero con los límites de integración intercambiados, de tal forma que el inferior es siempre menor que el superior. Más adelante presentaremos fórmulas más generales.

El factor $\sqrt{p}$ en el denominador de ψ significa que la fracción de partículas $\rho\,dx \sim \left(|A|^2/p\right)\,dx$, que se encuentran en promedio en el intervalo dx, es menor conforme la velocidad clásica es mayor; esto se hace intuitivamente claro desde

[3] Véase, por ejemplo, el texto *Quantum Mechanics* de Sokolov, Loskutov y Ternov, sección 5D; o *Mecánica cuántica* de Galindo y Pascual, sección 9.3. En ambos textos se derivan detalladamente las fórmulas de conexión, y en el segundo se analizan versiones más modernas del método WKB y el método de R. E. Langer (*Phys. Rev.* **51** (1937) 669), que conduce a la observación de que con frecuencia los resultados de la aproximación WKB aplicada a potenciales centrales mejoran si se hace la sustitución $l(l+1) \to (l+1/2)^2$, donde l representa el momento angular.

una perspectiva clásica al notar que el tiempo medio que una partícula pasa en el intervalo $(x, x+dx)$ es inversamente proporcional a la velocidad media en el punto x. Esto se demuestra en el caso de un oscilador armónico en el problema ilustrativo 2.2; para el caso general consideramos la probabilidad de que las partículas del sistema (clásico) estén dentro del volumen $\Delta\Gamma = dx\,dp$ de su espacio fase, centrado en el punto (x, p). Esta probabilidad la podemos escribir en la forma

$$P(x,p)\,dx\,dp = \int_{\Delta\Gamma} \delta(x'-x)\delta(p'-p)\,dx'\,dp'. \tag{7.24a}$$

Consideraremos el caso de las partículas que se encuentran alrededor del punto x y que poseen una acción $J = \oint p\,dx$ de valor definido. Haciendo el cambio de variables $x, p \to x, j$ con $j(x,p) = J$, y usando la ecuación (4.20) obtenemos que la densidad de probabilidad es

$$P_J(x) = \int \delta(x'-x)\delta(j'(x',p')-J)\,dx'\,dp' = \sum \frac{1}{|\partial j/\partial p|_x}, \tag{7.24b}$$

en donde la suma se extiende a todas las soluciones de la ecuación $j(x,p) - J = 0$. Como $p = p(x,j) = \pm\sqrt{2m(E-V(x))}$, podemos escribir

$$\frac{\partial p}{\partial j} = \frac{\partial p}{\partial E}\frac{\partial E}{\partial j} = \frac{m}{p}\cdot\nu = \frac{m}{pT} = \frac{1}{vT},$$

en donde ν es la frecuencia del movimiento periódico considerado, $T = 1/\nu$ el correspondiente periodo y $v = p/m$ la velocidad de la partícula en el punto x. Al combinar los resultados anteriores se obtiene

$$P_J(x) = \frac{1}{v(x)T}. \tag{7.24c}$$

Verificamos así que la probabilidad $P_J(x)$ es inversamente proporcional a la velocidad local de la partícula clásica. La probabilidad P_J ya está correctamente normalizada, pues

$$\int P_J(x)\,dx = \frac{1}{T}\int \frac{dx}{v(x)} = \frac{1}{T}\oint \frac{1}{v(x)}\frac{dx}{dt}\,dt = \frac{1}{T}\oint dt = 1.$$

De esto se sigue que el valor medio de una variable $f(x)$ queda dado por su promedio temporal sobre un periodo completo, como cabía esperar,

$$\overline{f(x)} = \int f(x)P_J(x)\,dx = \frac{1}{T}\oint \frac{f(x)}{v(x)}\,dx = \frac{1}{T}\oint f(x)\,dt.$$

De hecho, pudimos haber obtenido la $P_J(x)$ dada por la ecuación (7.24*c*) directamente a partir de la demanda de que se cumpla esta condición.

Los resultados anteriores muestran que cuando y donde ocurra que $S(x)/\hbar \gg 1$, el comportamiento del sistema se acercará al clásico.[4] Sin embargo tienen que excluirse siempre al menos las zonas alrededor de los puntos de retorno, por lo que el sistema como un todo nunca alcanza el límite clásico. Como ocurrió en la sección 3.4 con el límite $n \to \infty$, aquí tampoco es el caso que el límite de la mecánica cuántica conduzca directamente a la mecánica clásica.

[4] Algunos autores se refieren impropiamente al límite $S/\hbar \to \infty$, como el límite $\hbar \to 0$. $\hbar$ es una constante dimensional de la naturaleza, cuyo valor es fijo, mientras que la acción de un sistema puede escogerse libremente.

7.2. Cuantización en un pozo de potencial

Como primera aplicación de los resultados anteriores, vamos a estudiar el comportamiento de partículas en un pozo de potencial que varía arbitraria pero suavemente, similar al mostrado en la figura 7.1. La solución WKB dentro del pozo la escribimos en la forma

$$\psi = \frac{A'}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right], \tag{7.25a}$$

o lo que es equivalente,

$$\psi = \frac{A''}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right]. \tag{7.25b}$$

De esta última expresión se sigue que

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{A''}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\left(\int_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x}\right) p\,dx + \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right] \\ &= -\frac{A''}{\sqrt{p}} \operatorname{sen}\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p\,dx - \frac{\pi}{2}\right].\end{aligned}$$

Para que este resultado coincida con la ecuación (7.25a) debe cumplirse que

$$\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p\,dx + \frac{\pi}{2} = \pi(n+1), \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{7.26}$$

$$A' = (-)^n A''. \tag{7.27}$$

Para escribir la ecuación (7.26) se tomó en cuenta que $\int_{x_1}^{x_2} p\,dx > 0$, por lo que el lado derecho no puede ser nulo. La ecuación (7.26) es la regla de cuantización para un pozo arbitrario y comprueba que las partículas ligadas a un potencial poseen un espectro discreto, independientemente de la forma del pozo. Es posible reescribir este resultado en una forma más sugestiva si notamos que p tiene diferente signo en los caminos de ida y vuelta, por lo que $\int_{x_1}^{x_2} p\,dx = \int_{x_2}^{x_1} p\,dx$; esto nos permite escribir la regla de cuantización (exacta hasta términos de orden $\hbar$) como una integral cerrada sobre un periodo completo:

$$\oint p\,dx = 2\pi\hbar\left(n + \tfrac{1}{2}\right). \tag{7.28}$$

El resultado obtenido (que es sólo aproximado) coincide con la regla de cuantización de Bohr en la forma propuesta por Wilson y Sommerfeld (véase la ecuación (1.40)), salvo por la presencia del término adicional $h/2$. Este término, que corresponde a la llamada energía del punto cero y que tendremos oportunidad de analizar con más amplitud en el capítulo 11, no contribuye al espectro de radiación y no es posible obtenerlo por métodos semiclásicos similares a los usados en la teoría de Bohr.

Las ecuaciones (7.25a) y (7.26) muestran que la fase de ψ dentro del pozo pasa de $\pi/4$ en $x = x_1$ a $\pi(n + 3/4)$ en $x = x_2$, por lo que ψ tiene n ceros dentro del pozo. En otras palabras, el número n de cuantización determina el número de nodos de la función de onda en el interior de esta región (*cf.* el problema ilustrativo 3.3).

Por otro lado, al eliminar F de entre las ecuaciones (7.17) y (7.18), vemos que esta última puede reescribirse como

$$|x - x_1| \gg \frac{\hbar}{2p} = \frac{\lambda}{4\pi}, \tag{7.29}$$

en donde λ es la longitud de onda de de Broglie; esto significa que el método WKB puede aplicarse sólo a pozos cuya anchura es de varias longitudes de onda, $|x_2 - x_1| \gg \lambda$. Si combinamos estos resultados, concluimos que la aproximación semiclásica puede ser utilizada sólo para estudiar los estados caracterizados por un número cuántico n grande.

Para determinar la constante de normalización podemos proceder como sigue. En primer lugar, como la función de onda fuera del pozo decrece exponencialmente, podemos despreciar su contribución a la integral de normalización. Con esta aproximación, la constante de normalización queda determinada por la condición de que la ψ dada por (7.25a) esté normalizada a la unidad; además, podemos sustituir el cuadrado del seno, que es una función que oscila rápidamente (recuérdese que $n \gg 1$) por su valor medio $1/2$, lo que no cambia en forma apreciable el valor de la integral, pero permite determinarla. Obtenemos entonces

$$|A'|^2 \int_{x_1}^{x_2} \operatorname{sen}^2\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}\right)\frac{dx}{p} \simeq \frac{1}{2}|A'|^2 \int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{p} = \frac{|A'|^2}{2m}\int_{x_1}^{x_2}\frac{dx}{v}$$
$$= \frac{|A'|^2}{4m}\oint \frac{dx}{v} = \frac{|A'|^2}{4m}T = \frac{|A'|^2}{4m}\frac{2\pi}{\omega} = 1.$$

El periodo de oscilación, $T = \oint dx/v$, se reexpresó en términos de la frecuencia angular de oscilación, $\omega = 2\pi/T$. Tomando la constante de normalización como real y positiva, obtenemos

$$A' = \sqrt{\frac{2m\omega}{\pi}}\,.$$

La función de onda WKB normalizada dentro del pozo resulta ser

$$\psi = \sqrt{\frac{2\omega}{\pi v}}\operatorname{sen}\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right). \tag{7.30}$$

7.3. Paso de partículas por una barrera. Decaimiento alfa nuclear

En la figura 7.2 se muestra un potencial repulsivo que varía suavemente, de tal forma que podemos usar el método WKB para estudiar el comportamiento de un haz de partículas que incida sobre la barrera desde la izquierda. Nuestro primer objetivo es determinar los coeficientes de reflexión y de transmisión de partículas con energía E menor que $V_{\text{máx}}$.[5] Para resolver este problema, necesitamos las fórmulas de conexión entre las soluciones en las regiones I y II y II y III, respectivamente.

[5] La presentación que sigue es bastante resumida, por lo que se recomienda hacer explícitamente los pasos omitidos.

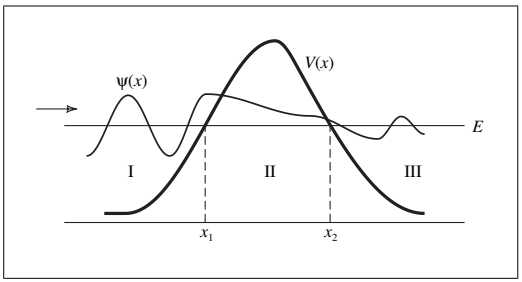

Figura 7.2. *Barrera finita y suave de potencial; se muestra la forma general de la solución para* $E < V_{\text{máx}}$.

Estas fórmulas se obtienen siguiendo el mismo procedimiento usado para establecer la pareja de ecuaciones (7.22)–(7.23). El resultado general para la primera pareja es

$$\psi_I = \frac{1}{\sqrt{p}}\left\{A_1 \exp\left[i\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^{x_1} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\right] + B_1 \exp\left[-i\left(\frac{1}{\hbar}\int_x^{x_1} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}, \quad x < x_1, \quad (7.31)$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{|p|}}\left[(A_1 + B_1)\exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} |p|\,dx\right) + \frac{i}{2}(A_1 - B_1)\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} |p|\,dx\right)\right], \quad x > x_1, \quad (7.32)$$

y para la segunda pareja,

$$\psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{p}}\left\{A_3 \exp\left[i\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\right] + B_3 \exp\left[-i\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}, \quad x > x_2, \quad (7.33)$$

$$\psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{|p|}}\left[(A_3 + B_3)\exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} |p|\,dx\right) - \frac{1}{2}i(A_3 - B_3)\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} |p|\,dx\right)\right], \quad x < x_2. \quad (7.34)$$

Como en el presente problema la condición inicial exige que en la región III las partículas viajen sólo hacia la derecha, debemos considerar $B_3 = 0$. Con esto, la ecuación (7.34) queda

$$\psi_{II} = \frac{A_3}{\sqrt{|p|}}\left[\exp\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} |p|\,dx\right) - \frac{1}{2}i\exp\left(-\frac{1}{\hbar}\int_{x}^{x_2} |p|\,dx\right)\right]. \quad (7.35)$$

Si escribimos la integral en los exponentes como

$$\int_x^{x_2} |p|\,dx = \int_{x_1}^{x_2} |p|\,dx - \int_{x_1}^{x} |p|\,dx$$

e introducimos por comodidad la abreviación

$$J = \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} |p|\,dx = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V - E}\,dx, \quad (7.36)$$

ψ_{II} puede reescribirse como

$$\psi_{II} = \frac{A_3}{\sqrt{|p|}} \left[\exp\left(J - \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x} |p|\, dx \right) - \frac{1}{2} i \exp\left(-J + \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x} |p|\, dx \right) \right]. \qquad (7.37)$$

Al comparar los coeficientes en esta expresión con los de (7.32), vemos que

$$A_1 + B_1 = -\tfrac{1}{2} i A_3 e^{-J}; \qquad \tfrac{1}{2} i (A_1 - B_1) = A_3 e^{J},$$

de donde se sigue que

$$A_1 = -i A_3 (e^{J} + \tfrac{1}{4} e^{-J}), \qquad (7.38a)$$
$$B_1 = i A_3 (e^{J} - \tfrac{1}{4} e^{-J}). \qquad (7.38b)$$

Con estos resultados y usando las definiciones (6.15) y (6.16), podemos determinar los coeficientes de transmisión y de reflexión:

$$T = \frac{|j_{\text{trans}}|}{|j_{\text{inc}}|} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = (e^{J} + \tfrac{1}{4} e^{-J})^{-2}, \qquad (7.39)$$

$$R = \frac{|j_{\text{ref}}|}{|j_{\text{inc}}|} = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2} = \left(\frac{e^{J} - \frac{1}{4} e^{-J}}{e^{J} + \frac{1}{4} e^{-J}} \right)^2. \qquad (7.40)$$

Verificamos que en el caso general, $R + T = 1$, como se sigue de la condición de conservación del flujo de partículas. Por lo regular $J \gg 1$ (pues la aproximación WKB es satisfactoria sólo para barreras anchas, véase por ejemplo (7.29)), por lo que podemos aproximar el coeficiente de transmisión como

$$T = e^{-2J} = \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(V - E)}\, dx \right]. \qquad (7.41)$$

Esta fórmula generaliza la expresión (6.36) para potenciales arbitrarios, pero suaves. En particular, muestra que la transparencia de una barrera a una partícula depende fuertemente de la masa. Por ejemplo, al sustituir electrones por protones de la misma energía, el coeficiente de transmisión decrece en un factor del orden de $e^{\sqrt{1840}} \sim e^{42} \sim 10^{18}$. Análogamente, para un potencial $V(x)$ dado, la transparencia de la barrera a una partícula depende muy fuertemente de la energía E con que incide. Veremos a continuación la importancia de este fenómeno en la emisión de partículas α por núcleos.

7.3.1. Decaimiento alfa nuclear

Existen núcleos atómicos que en forma espontánea (es decir, sin la intervención de ningún agente externo) emiten partículas α (las partículas α son núcleos de He con carga eléctrica $Z = 2$, en unidades de la carga del protón). La observación muestra que la energía con que estas partículas son emitidas es una característica de cada isótopo y del orden de algunos MeV, es decir, considerablemente menor que las energías coulombianas de repulsión entre la partícula α y el núcleo hijo con carga $Z - 2$ (Z es la carga del núcleo que se desintegra). Esto sugirió a Gamow, Condon y Gurner (1928) entender el decaimiento α como un fenómeno de transmisión de

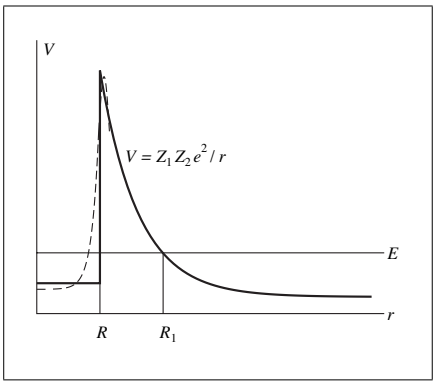

Figura 7.3. *Barrera de potencial para el decaimiento α. Con línea punteada se muestra una representación más realista de la barrera de potencial.*

partículas a través de un potencial. La teoría basada en esta hipótesis resultó exitosa y constituyó no sólo la primera aplicación física del efecto túnel, sino una de las primeras verificaciones de la teoría de Schrödinger.

Para estudiar el decaimiento α nuclear, proponemos un potencial como el mostrado en la figura 7.3. R es el radio del núcleo hijo (de carga $Z_2 = Z - 2$); para $r > R$ el potencial representa la repulsión coulombiana entre la partícula α (de carga $Z_1 = 2$) y el núcleo hijo; para $r < R$ la partícula es atraída por el núcleo, por lo que se agrega un potencial atractivo, que por simplicidad se supone rectangular. La profundidad del pozo atractivo puede ser estimada usando la ecuación (6.27), en la que $n = 1$ para tomar en cuenta que la partícula se encuentra en su estado base. En estas condiciones, podemos escribir el coeficiente de transmisión como

$$T = \exp\left[-\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar}\int_R^{R1}\sqrt{V-E}\,dr\right], \tag{7.42}$$

en donde V está dado por

$$V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad R < r < R_1. \tag{7.43}$$

El punto de retorno en R_1 está dado por la condición $V(R_1) = E$, en donde E representa la energía con que la partícula α es expulsada, como se muestra en la figura 7.3,

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_1} = E. \tag{7.44}$$

La integral se puede calcular fácilmente haciendo el cambio de variable $r/R_1 = \text{sen}^2\,\varphi$; abreviando $R/R_1 = \text{sen}^2\,\varphi_0$ se obtiene

$$\int_R^{R_1}\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} - E}\,dr = \sqrt{E}\int_R^{R_1}\sqrt{\frac{R_1}{r} - 1}\,dr = \frac{1}{2}R_1\sqrt{E}(\pi - 2\varphi_0 - \text{sen}\,2\varphi_0).$$

Si en esta expresión hacemos la aproximación válida para barreras anchas $\text{sen}\,\varphi_0 \approx \varphi_0$, se obtiene

$$\int_R^{R_1}\sqrt{V-E}\,dr = R_1\sqrt{E}\left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{R_1}}\right]. \tag{7.45}$$

Al sustituir este resultado en la ecuación (7.42), y tomando logaritmos y poniendo $Z_1 = 2$, queda

$$\ln T = -2\frac{\sqrt{2M}}{\hbar}R_1\sqrt{E}\left[\frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{R}{R_1}}\right] = -\frac{2\pi e^2}{\hbar}\sqrt{\frac{2M}{E}}Z_2 + \frac{8e}{\hbar}\sqrt{Z_2 MR},$$

es decir,

$$\ln T = c - \frac{a}{\sqrt{E}}, \tag{7.46}$$

en donde los parámetros a y c son

$$a = \frac{2\pi e^2}{\hbar}\sqrt{2M}Z_2, \tag{7.47}$$

$$c = \frac{8e}{\hbar}\sqrt{Z_2 MR}. \tag{7.48}$$

La constante de decaimiento λ está dada por la fórmula (6.45), $\lambda = (v/2R)T$; v representa la velocidad de impacto de la partícula α sobre la pared interna de la barrera y podemos estimarla de diversas maneras. Una posibilidad consiste en considerar que v está dada esencialmente por la energía con que la partícula se escapa, de tal manera que podemos escribir $E \sim Mv^2/2$, es decir, $v = \sqrt{2E/M}$. Se obtiene una estimación alterna al considerar que, como la partícula se encuentra confinada en una "caja" de ancho R y tiene la mínima energía posible, dentro de la caja se acomoda sólo media longitud de onda de de Broglie, lo que da $R \sim h/p$ o, lo que es equivalente, $v \sim h/MR$. Más adelante tendremos oportunidad de justificar esta selección a partir de propiedades generales de los sistemas cuánticos o, más en concreto, basados en las desigualdades de Heisenberg. Adoptando la segunda alternativa, la constante de decaimiento queda determinada, esencialmente, por la expresión

$$\lambda \simeq \frac{\hbar}{MR^2}T. \tag{7.49}$$

Al tomar el logaritmo y combinar con los resultados previos, se obtiene

$$\ln\frac{1}{\lambda} = -b + \frac{a}{\sqrt{E}}, \tag{7.50}$$

en donde la constante b está dada por

$$b = \ln\frac{\hbar}{MR^2} + \frac{8e}{\hbar}\sqrt{Z_2 MR}. \tag{7.51}$$

El análisis de las constantes a y b calculadas para los diferentes núcleos con decaimiento α muestra que b varía muy lentamente con el número atómico Z_2 (en una primera aproximación, se le podría considerar como constante), mientras que a varía prácticamente en forma lineal con Z_2 (véase la ecuación (7.47)). Por otra parte, si se traza una gráfica del logaritmo de la vida media $T_{1/2} \equiv (\ln 2)/\lambda$ (tiempo en que decae la mitad de una muestra dada) contra $Z_2/\sqrt{E}$ a partir de los datos empíricos, se encuentra que los puntos caen prácticamente sobre una recta que puede escribirse como

$$\ln T_{1/2} = -c_1 + c_2\frac{Z_2}{\sqrt{E}},$$

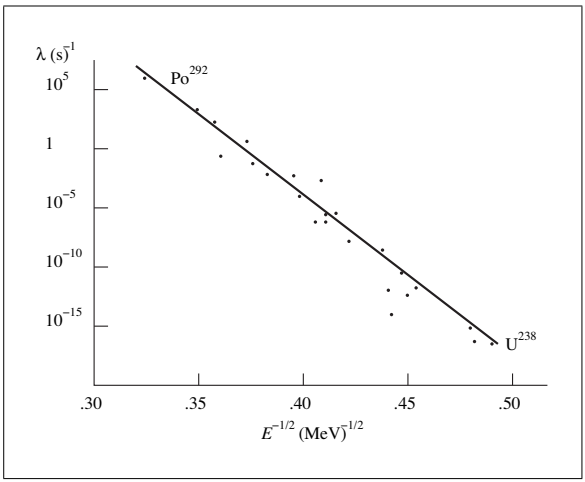

Figura 7.4. *Variación de la constante de decaimiento con la energía de emisión de las partículas α.*

en donde c_2 es en esencia independiente del elemento y c_1 varía lentamente con él; los valores numéricos coinciden en forma muy perceptible con los predichos por las ecuaciones (7.47) y (7.51). De este modo se comprueba que la teoría expuesta, pese a las muchas simplificaciones hechas, es capaz de dar una explicación satisfactoria, cualitativa y cuantitativamente, del fenómeno del decaimiento α nuclear.

Obsérvese que la fórmula (7.50) arroja valores para la vida media $T_{1/2}$ que varían enormemente con la energía, debido a la dependencia exponencial. Por ejemplo, en la figura 7.4 vemos que cuando $1/\sqrt{E}$ pasa de cerca de 0.34 (E en MeV) hasta alrededor de 0.5 (cambio menor a un factor de 2), $T_{1/2}$ (en segundos) varía de más de 10^5 hasta 10^{-18}, es decir, cambia en 23 órdenes de magnitud.

*7.4. Paso de un paquete por una barrera. Tiempo de retardo

En la sección anterior estudiamos el comportamiento de partículas que inciden sobre una barrera repulsiva con baja energía, $E < V_{\text{máx}}$, y vimos que la mayor parte de ellas son reflejadas por el potencial, aunque algunas logran pasar. Si elevamos la energía de bombardeo, a partir del momento en que E iguala algún máximo del potencial, comienzan a presentarse fenómenos de resonancia análogos a los estudiados en el capítulo anterior. La diferencia básica entre ambos casos es que cantidades como $\operatorname{sen} qx$ quedan ahora sustituidas por $\operatorname{sen} \int^x q(x)\,dx$, etc.; esto puede entenderse fácilmente si concebimos el potencial $V(x)$ como una sucesión de un gran número de barreras rectangulares muy angostas (véase el problema 7.1). Si se aumenta aún más la energía de bombardeo, de tal manera que $E \gg V_{\text{máx}}$, la reflexión se hace muy tenue, pues casi todas las partículas pasan la barrera. Puesto que en este caso la dispersión por el potencial es pequeña, podemos considerar que un paquete incidente de alta energía se transmite casi sin distorsión, es decir sin que su forma cambie sensiblemente debido a la presencia del potencial. En estas condiciones la acción del potencial se manifestará esencialmente en un *retardo del paquete* (respecto del movimiento que tendría en ausencia del potencial), debido a

que, en las regiones en que $V > 0$, el momento de las partículas es menor que el que corresponde a $V = 0$. Vamos a demostrar que el retardo que predice la teoría cuántica está dado, en una primera aproximación, por la correspondiente expresión clásica. Este ejemplo brinda la oportunidad de estudiar un caso de dispersión de *paquetes* incidentes, y se sale de la descripción sobresimplificada de partículas libres descritas por ondas planas. Es interesante comparar la presente descripción con la obtenida en el ejemplo de la sección 6.3 en términos del desfasamiento de la función de onda transmitida. Mientras que allá era la *posición* del paquete en la región asintótica ($x \to \infty$) (cuando el potencial ha ejercido ya todos sus efectos) la que se encontraba desplazada, aquí es el *momento* del arribo del centroide del paquete el que se encontrará retardado.

La situación por analizar se ilustra en la figura 7.5. Se tiene un potencial arbitrario, pero que varía suavemente y difiere de cero sólo en una región de ancho a; por la izquierda y desde una distancia muy grande (que eventualmente haremos infinitamente grande) se lanzan partículas que forman un paquete angosto, con energía media E_0 y amplitud inicial $\psi(x, 0)$. El paquete es transmitido por la barrera, de tal manera que a una distancia muy grande a la derecha del potencial (que eventualmente consideraremos infinitamente grande) se tiene un paquete de forma similar al incidente, pero con una cierta fase que depende del potencial; este desfasamiento (relativo a la fase que el paquete final tendría en ausencia del potencial) nos permite obtener el tiempo de retardo, como veremos a continuación. La primera parte del cálculo consiste precisamente en determinar la relación que existe entre el tiempo de retardo Δt y la fase δ asociada a él.

El paquete incidente puede expresarse en términos de las soluciones de partícula libre usando la ecuación (4.7), que equivale a hacer un análisis de Fourier, en la forma

$$\psi(x, t) = \int A(\omega) e^{i(kx - \omega t)}\, dk, \tag{7.52}$$

en donde ω representa la energía medida en unidades de $\hbar$:

$$\omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}. \tag{7.53}$$

Consideraremos que el paquete inicial consiste en partículas que se lanzan desde la posición x_0 con energías distribuidas alrededor de un máximo agudo centrado en $E_0 = \hbar\omega_0 = \hbar k_0/2m$, que podemos describir en la forma aproximada

$$\psi(x, 0) = 2\pi g(\omega - \omega_0)\delta(x - x_0), \tag{7.54}$$

en donde la función $g(z)$ es angosta y tiene un máximo agudo en $z = 0$; el factor numérico 2π se introduce por comodidad. Por otro lado, a partir de (7.52), con $t = 0$, se obtiene

$$\psi(x, 0) = \int A(\omega) e^{ikx} dk.$$

Tomando la transformada inversa resulta

$$A(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \psi(x, 0) e^{-ikx}\, dx,$$

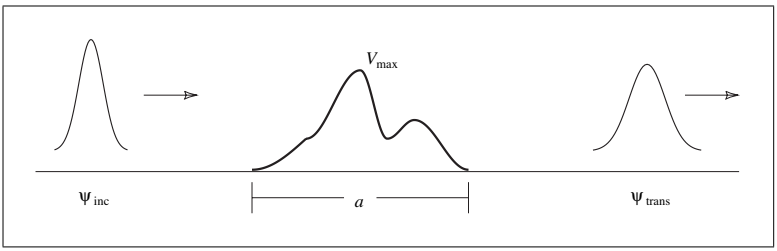

Figura 7.5. *Barrera suave de potencial. El paquete incidente se transmite con poca distorsión a través de la barrera cuando $E \gg V_{\text{máx}}$, pero sufre un retardo.*

y al sustituir el valor de $\psi(x,0)$ dado por la ecuación (7.54) queda

$$A(\omega) = \int g(\omega - \omega_0)\delta(x - x_0)e^{-ikx}\,dx = g(\omega - \omega_0)e^{-ikx_0}. \tag{7.55}$$

Introducimos este resultado en (7.52) para obtener

$$\psi_{\text{inc}}(x,t) = \int g(\omega - \omega_0)e^{ik(x-x_0)-i\omega t}dk. \tag{7.56}$$

Éste es el paquete que incide sobre la barrera.

Para construir el paquete transmitido procedemos como sigue. Hemos visto en las secciones anteriores y en el capítulo 6 que cada onda plana es transmitida por la barrera, con lo que se modifica su amplitud, pero no su frecuencia; luego, la amplitud de la onda transmitida la podemos escribir a partir de (7.56) modificando la amplitud de cada componente por un factor $S(\omega)$, cuyo módulo evidentemente no puede exceder la unidad, es decir $|S(\omega)| \leq 1$:

$$\psi_{\text{trans}}(x,t) = \int g(\omega - \omega_0)S(\omega)e^{ik(x-x_0)-i\omega t}dk. \tag{7.57}$$

Está claro que $S(\omega)$ desempeña el papel de una amplitud de transmisión de la componente de frecuencia ω, en el sentido de que

$$T(\omega) = |S(\omega)|^2. \tag{7.58}$$

Invirtiendo esta expresión, podemos escribir S en la forma

$$S(\omega) = \sqrt{T(\omega)}e^{i\delta(\omega)}. \tag{7.59}$$

Esta fórmula dice que $\sqrt{T}$ es el factor por el cual se reduce la amplitud de la componente de frecuencia ω, mientras que $\delta(\omega)$ es la fase producida por su retardo (si no hay potencial, $T = 1$ y $\delta = 0$, por supuesto). Vamos a limitarnos al caso en que la magnitud T varía lentamente con la energía, de tal manera que podemos escribir aproximadamente $T(\omega) \simeq T(\omega_0)$. Asimismo supondremos que la fase puede ser aproximada hasta términos lineales en la variable ϵ:

$$\epsilon \equiv \omega - \omega_0. \tag{7.60}$$

Con estas consideraciones, escribimos

$$\begin{aligned} S(\omega) = \sqrt{T(\omega_0+\epsilon)}e^{i\delta(\omega_0+\epsilon)} &\simeq \sqrt{T(\omega_0)}\exp\left[i\left(\delta(\omega_0)+\epsilon\frac{\partial\delta}{\partial\omega}\right)\right] \\ &= S(\omega_0)\exp\left(i\frac{\partial\delta}{\partial\omega}\epsilon\right). \end{aligned} \tag{7.61}$$

A su vez, como función de la variable ϵ y hasta términos lineales, k se escribe como

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} = \sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}}\left(1+\frac{\epsilon}{2\omega_0}\right) = k_0 + \frac{m}{p_0}\epsilon. \tag{7.62}$$

Introducimos ahora la aproximación (7.61) en la expresión (7.57); utilizando (7.60) y (7.62), podemos desarrollar en torno a k_0 y escribir la amplitud transmitida en la forma

$$\begin{aligned} \psi_{\text{trans}} &= S(\omega_0)\int \exp\left[i\frac{\partial\delta}{\partial\epsilon}\epsilon\right] g(\epsilon)\exp\left[i(k_0+\frac{m}{p_0}\epsilon)(x-x_0) - it(\omega_0+\epsilon)\right]\frac{m}{p_0}d\epsilon \\ &= S(\omega_0)\exp\left[ik_0(x-x_0) - i\omega_0 t\right]\int g(\epsilon)\exp\left\{\frac{im}{p_0}\left[x - x_0\right.\right. \\ &\qquad \left.\left. - \frac{p_0}{m}\left(t - \frac{\partial\delta}{\partial\epsilon}\right)\right]\epsilon\right\}\frac{m}{p_0}d\epsilon. \end{aligned} \tag{7.63}$$

El factor anterior a la integral es la componente central del paquete de energía ω_0 y momento k_0; vemos que en efecto su amplitud ha sido reducida debido al potencial por el factor $S(\omega_0)$. Mucho más interesante, sin embargo, es la integral, pues ella describe la envolvente del paquete de ψ_{inc}, pero con la escala del tiempo desplazada en la cantidad

$$\Delta t = \frac{\partial\delta}{\partial\epsilon} = \hbar\frac{\partial\delta}{\partial E}. \tag{7.64}$$

Esta expresión establece la relación buscada entre la fase δ y el tiempo de retardo Δt.

Para calcular la fase δ podemos utilizar la aproximación WKB, que permite escribir la función de onda transmitida en la forma

$$\psi_{\text{trans}} = \frac{A}{\sqrt{p}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{x_0}^{x} p\,dx\right].$$

La integral del exponente podemos reescribirla como

$$\int_{x_0}^{x} p\,dx = \int_{x_0}^{x}(p_0+p-p_0)\,dx = p_0(x-x_0) + \int_{x_0}^{x}(p-p_0)\,dx,$$

con lo que la ψ_{trans} toma la forma

$$\psi_{\text{trans}} = B(p_0)\exp\left[i\int_{x_0}^{x}\frac{p-p_0}{\hbar}\,dx\right].$$

En ausencia del potencial dispersor se tiene que $p = p_0$ en todo punto y la expresión anterior se reduce a $\psi_{\text{trans}} = B(p_0)$; por lo tanto, el factor de $B(p_0)$ representa la

fase adicional introducida por el potencial durante el viaje del paquete desde x_0 hasta x. Como se supone que el potencial está localizado, podemos extender los límites de integración hacia el infinito por ambos lados para obtener

$$\delta(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{p - p_0}{\hbar}\, dx = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (\sqrt{E - V} - \sqrt{E}\,)\, dx. \tag{7.65}$$

El tiempo de retardo se obtiene introduciendo este resultado en la fórmula (7.64), lo que da

$$\Delta t = \sqrt{2m}\, \frac{\partial}{\partial E} \int_{-\infty}^{\infty} (\sqrt{E - V} - \sqrt{E}\,)\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\sqrt{\frac{m}{2(E - V)}} - \sqrt{\frac{m}{2E}} \right) dx,$$

es decir,

$$\Delta t = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{v(x)} - \frac{1}{v_0} \right) dx, \tag{7.66}$$

en donde $v(x)$ es la velocidad clásica en x. Éste es el mismo resultado que da la teoría clásica: el tiempo de retardo es el tiempo total de viaje $t_v = \int_{-\infty}^{\infty} dx/v(x)$ en presencia del potencial menos el tiempo de viaje $t_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx/v_0$ que tardaría la partícula libre. En otras palabras, el potencial frena al paquete como un todo, como si fuera una estructura rígida. Esto es resultado directo de la hipótesis de que el factor de reducción $S(\omega)$ es constante sobre todo el paquete.[6]

*7.5. Efectos de tunelaje en metales

El efecto túnel permite explicar varias propiedades importantes de los metales. Para acercarnos al tema es conveniente elaborar antes un modelo rudimentario de metal, lo que nos facilitará el trabajo. La alta conductividad (eléctrica y térmica) de los metales se debe a que poseen un gran número de electrones que pueden moverse (casi) libremente dentro del material. Esto nos permite concebir los electrones de conducción de un metal como un "gas de electrones" libres dentro de él (una breve explicación del origen físico de este fenómeno se dará en la sección 19.3). Sin embargo, estos electrones no pueden escapar del material, y se requiere realizar un trabajo para extraerlos (que es la función de trabajo W del metal), lo que sugiere representar el metal en una primera aproximación como un pozo de potencial, que supondremos rectangular para mayor sencillez.

La primera tarea consiste en estimar la profundidad de este pozo, para lo que procedemos como sigue. Debido al gran número de átomos que contiene el metal, dentro del pozo existe un número muy grande de niveles de energía estacionarios (como se mostrará en la sección 7.6), por lo que el esquema de energías electrónicas del metal es similar al mostrado en la figura 7.6. En el estado base (es decir, a temperatura absoluta $T = 0$), los electrones atrapados dentro del pozo llenan los niveles más bajos de energía; pero sucede que cada nivel de energía puede estar ocupado hasta por un máximo de dos electrones, debido al principio de exclusión

[6] En la literatura especializada se conocen diversas definiciones para parámetros como el tiempo de retardo, el tiempo de transmisión, etc. La que se ha empleado para llegar a la ecuación (7.66) es sólo una de ellas.

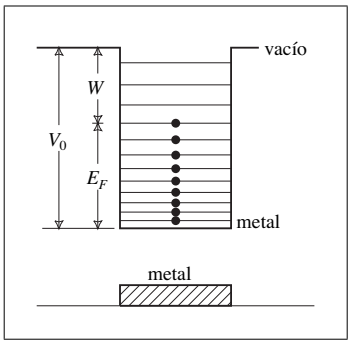

Figura 7.6. *Modelo elemental de un metal. E_F representa la energía de Fermi, W la función de trabajo del metal y V_0 la profundidad del pozo. Niveles desocupados a $T = 0$: —; niveles ocupados con dos electrones: —●—.*

de Pauli, como tendremos oportunidad de estudiar en el capítulo 16. Esto significa que si el metal contiene N electrones libres, con $T = 0$ estarán ocupados los $N/2$ niveles de energía más bajos, produciéndose así una distribución rectangular como la de la figura 7.7*a*. Al elevar la temperatura, comienzan a llenarse niveles más elevados, la distribución deja de ser rectangular y se suaviza, como se ve en la figura 7.7*b*. Ésta es la llamada distribución de Fermi-Dirac, sobre la cual tendremos oportunidad de comentar más adelante (véase la ecuación 16.3).

La energía máxima E_F de los electrones libres en un metal a temperatura $T = 0$ se llama *energía de Fermi,* y a la superficie en el espacio de momentos con $E = E_F$ se le llama *superficie de Fermi*. Para calcular la energía de Fermi, consideramos el metal como un cubo de lado L, por lo que los electrones libres podrán tener momentos p_i $(i = x, y, z)$ dados por la fórmula (4.9*b*):

$$p_i = \hbar k_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i, \quad n_i = 0, 1, 2, \ldots n_{i\,\text{máx}}.$$

Al aumentar n_i en una unidad, el momento tendrá el mínimo incremento posible. Como L es muy grande, este cambio en el momento es muy pequeño, por lo que en el límite de un cristal infinito podremos escribir que $\Delta n_i \to L\, dp_i/2\pi\hbar$. Por lo tanto, el número de estados contenidos en el intervalo de momentos $(p, p + dp)$ se expresa como

$$\Delta^3 n = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \to \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} d^3p,$$

en coincidencia con la fórmula (5.18*a*). Como en cada intervalo caben $2\Delta^3 n$ electrones, si $p_{\text{máx}}$ es el momento de los electrones sobre la superficie de Fermi, el número total N de electrones libres resulta ser

$$N = 2\sum \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z \to \frac{2L^3}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_{\text{máx}}} d^3p = \frac{L^3}{4\pi^3\hbar^3} 4\pi \int_0^{p_{\text{máx}}} p^2\, dp = \frac{L^3 p_{\text{máx}}^3}{3\pi^2\hbar^3},$$

y para la densidad ρ_0 de electrones libres en el metal se obtiene

$$\rho_0 \equiv \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3} = \frac{p_{\text{máx}}^3}{3\pi^2\hbar^3}.$$

Si invertimos, vemos que $p_{\text{máx}}$ está dada por la expresión

$$p_{\text{máx}} = \hbar(3\pi^2\rho_0)^{1/3}. \tag{7.67}$$

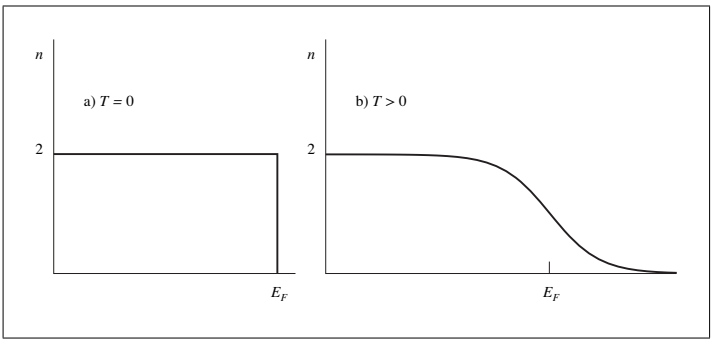

Figura 7.7. *Distribución de electrones en un metal en función de la energía y la temperatura. La curva rectangular en* (a) *es la distribución de Fermi-Dirac (dos electrones en cada estado hasta $E = E_F$) para $T = 0$; en* (b) *se presenta la misma distribución para $T > 0$.*

De aquí se sigue que la energía de Fermi es

$$E_F = \frac{p_{\text{máx}}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho_0)^{2/3}. \tag{7.68}$$

El resultado anterior nos permite estimar el valor de E_F para un metal representativo. En concreto, aceptando que en la plata hay un electrón libre por átomo (que es una suposición realista), podemos calcular la densidad de electrones como el número de átomos de plata por unidad de volumen. Como la plata tiene densidad 10.5 y peso atómico 107.9, tomando el número de Avogadro (= número de átomos en un átomo-gramo) como 6.025×10^{23}, obtenemos

$$\rho_0 \approx \frac{10.5}{107.9} \times 6.025 \times 10^{23} \approx 6 \times 10^{22}\,\text{cm}^{-3}.$$

Al sustituir este valor en la ecuación (7.68), obtenemos $E_F \approx 8 \times 10^{12}\,\text{erg} \approx 5.5\,\text{eV}$. Como, por otra parte, la función de trabajo de la plata es de 4.7 eV, la profundidad del pozo que representa a la plata resulta ser 10.2 eV (véase la figura 7.6).

La fórmula (7.68) nos permite entender otra propiedad de los metales que no tiene explicación clásica. Al surgir la teoría del gas electrónico como modelo de metal se consideró, a partir de argumentos clásicos, que debemos adscribir a cada grado de libertad de los electrones una contribución al calor específico, debido al teorema de equipartición. En otras palabras, según la física clásica cada electrón libre debería contribuir al calor específico del metal con la cantidad $3k/2$ (k es la constante de Boltzmann). Sin embargo, se observa experimentalmente que los electrones libres *no* contribuyen al calor específico del metal. Esta contradicción se resuelve en forma sencilla con la teoría cuántica que acabamos de formular. En efecto, podemos calcular aproximadamente la energía media de los electrones libres a bajas temperaturas como

$$\overline{E}_{\text{elect}} = \frac{2}{N}\sum E(n)\Delta^3 n \to \frac{2}{\rho_0 L^3}\int \frac{p^2}{2m}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}L^3 = \tfrac{3}{5}E_F, \tag{7.69}$$

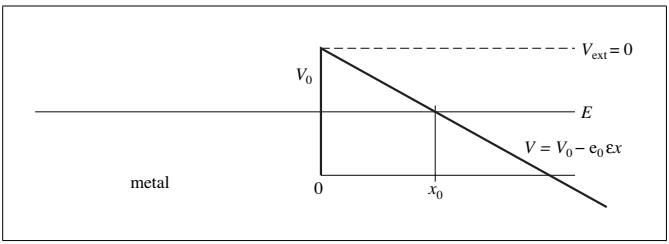

Figura 7.8. *Fenómeno de emisión fría. El campo eléctrico uniforme externo reduce la barrera de potencial, por lo que los electrones metálicos pueden escapar por efecto túnel.*

resultado que no depende de la temperatura,[7] por lo que la contribución de estos electrones al calor específico del metal resulta prácticamente nula a $T \simeq 0$:

$$c_v^{\text{elect}} \equiv \left(\frac{\partial \overline{E}_{\text{elect}}}{\partial T} \right)_{T=0} = 0. \tag{7.70}$$

Un cálculo análogo a temperaturas más elevadas permite verificar que $c_v^{\text{elect}} \ll 3k/2$, mientras deba usarse la estadística cuántica (de Fermi-Dirac) y no la clásica (de Maxwell-Boltzmann) para describir el sistema. Con esto desaparece el dilema.

El modelo propuesto permite explicar diversos procesos de emisión de electrones por un metal. En general, si damos energía al metal, algunos de sus electrones podrán adquirir suficiente energía para rebasar la barrera y quedar liberados. Si la energía recibida se debe a la elevación de la temperatura del metal, se produce *emisión termiónica* (que se utiliza, por ejemplo, en la construcción de cañones electrónicos, de tubos de rayos X, etcétera.).

También es posible extraer electrones mediante la aplicación de un campo eléctrico externo uniforme suficientemente intenso (*emisión fría* o *de campo*). En tal caso el diagrama de la energía potencial sería similar al mostrado en la figura 7.8, que consiste en la superposición del potencial producido por el metal, V_0, y el potencial externo $-e_0\epsilon x$, asociado a la interacción del electrón con carga $-e_0$ ($e_0 > 0$) y el campo uniforme de intensidad ϵ, en la dirección del eje Ox. Vemos que se forma una barrera de potencial, a través de la cual pueden escapar electrones; el ancho de la barrera es x_0, con x_0 dado por $E = V_0 - e_0\epsilon x_0$, es decir

$$x_0 = \frac{V_0 - E}{e_0 \epsilon}. \tag{7.71}$$

Podemos obtener el coeficiente de transmisión usando la fórmula (7.41), que da

$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m} \int_0^{x_0} \sqrt{V - E}\, dx \right).$$

La integral se calcula elementalmente así:

$$\int_0^{x_0} \sqrt{V - E}\, dx = \int_0^{x_0} \sqrt{V_0 - E - e_0\epsilon x}\, dx = \sqrt{e_0\epsilon} \int_0^{x_0} \sqrt{x_0 - x}\, dx = \tfrac{2}{3}\sqrt{e_0\epsilon}\, x_0^{3/2}.$$

[7] En otras palabras, las correcciones a la energía calculada arriba debidas a la temperatura son despreciables a bajas temperaturas.

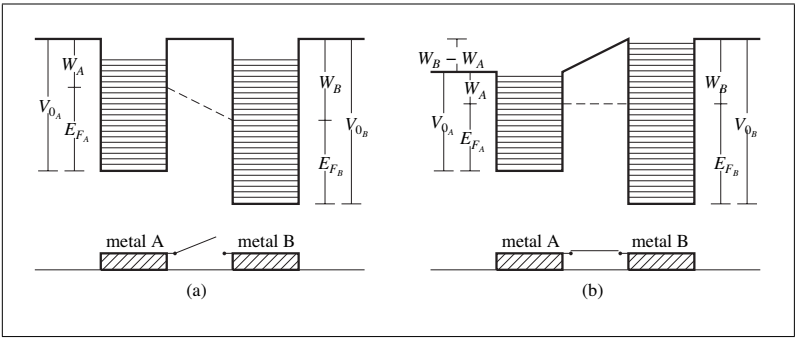

Figura 7.9. *Se muestran dos metales diferentes A y B, con funciones de trabajo W_A, W_B y energías de Fermi E_{F_A} y E_{F_B}. En* (a) *los dos metales están aislados y el potencial del vacío les es común; al ponerlos en contacto eléctrico, como se muestra esquemáticamente en la parte inferior del dibujo* (b)*, se igualan las energías de Fermi, transfiriéndose electrones del metal A al B; esto crea una diferencia de potencial entre los metales.*

Al sustituir en la expresión para T, se obtiene

$$T = e^{-\epsilon_0/\epsilon}, \tag{7.72}$$

en donde el parámetro ϵ_0 depende tanto del metal como de la energía de los electrones extraídos y está dado por

$$\epsilon_0 = \frac{4\sqrt{2m}\,(V_0 - E)^{3/2}}{3\hbar e_0}. \tag{7.73}$$

Una estimación del valor de este parámetro en condiciones usuales da 10^6 volt/cm. La expresión (7.72) muestra que con campos de esta intensidad deben producirse corrientes por emisión fría relativamente intensas, resultado que corresponde a lo observado.

Como último ejemplo de la aplicación del modelo de metal vamos a escribir el *potencial de contacto*. Este fenómeno, descubierto por Volta, consiste en que si las superficies de dos metales diferentes se ponen en contacto, aparece una diferencia de potencial entre ellas; el fenómeno puede explicarse en la siguiente forma. Mientras los dos metales están aislados eléctricamente, los pozos que los representan tienen su borde superior al mismo nivel, que corresponde al potencial (común) del vacío, como se muestra en la figura 7.9*a*. Al ponerlos en contacto eléctrico, los electrones libres de cada metal quedan separados de los del otro por una barrera de potencial. Sin embargo, como la energía de Fermi del metal A queda arriba de la del B (véase la figura 7.9*a*), los electrones más energéticos del metal A pueden pasar al B por tunelaje, ya que hay lugares vacíos en B que pueden ocupar. Puesto que no se puede realizar el proceso inverso, el efecto neto es la transferencia de electrones del metal A al B, hasta que se igualan las energías de Fermi de ambos metales, como se ilustra en la figura 7.9*b*.

Como el número de electrones que se transfieren es sólo una fracción muy pequeña del total, las energías de Fermi no se alteran en forma apreciable; por lo

tanto, la diferencia de potencial que se crea entre los metales está dada esencialmente por la diferencia de funciones de trabajo:

$$\Delta\Phi = \frac{W_B - W_A}{e_0}. \tag{7.74}$$

Los datos experimentales confirman este resultado (cabe observar que como la función de trabajo depende fuertemente del estado de las superficies metálicas, los datos experimentales tienen una gran dispersión). Nótese que la explicación anterior es independiente de la forma que se suponga para el pozo; en otras palabras, el resultado (7.74) es esencialmente independiente del modelo específico.

La función de trabajo de un metal varía ligeramente con la temperatura, por lo que también el potencial de contacto cambia con ella. Por lo tanto, al unir por sus extremos dos tiras de metales diferentes formando un anillo (dispositivo que constituye un *termopar*) y al calentar una de las uniones, se produce una fuerza electromotriz, conocida como potencial termoeléctrico; este fenómeno fue descubierto por Seebeck en 1821. Existe el fenómeno inverso, que, como el anterior, es reversible: al aplicar una fuerza electromotriz a una de las uniones del termopar, una de ellas se enfría y la otra se calienta (*efecto Peltier,* 1834). Por otro lado, en una pila química construida con metales diferentes, la diferencia de potencial entre electrodos es esencialmente igual al correspondiente potencial de contacto dado por la ecuación (7.74), pues es éste el que determina la dirección en que fluye la corriente, aunque la energía es extraída de los procesos químicos que tienen lugar en los electrodos, con los iones del electrolito.

*7.6. Metales y semiconductores. Teoría de bandas

En el modelo de metal usado hasta aquí, hemos considerado los efectos colectivos de la malla del cristal sobre los electrones, modelándola como un pozo potencial. Sin embargo, este modelo tiene la seria desventaja de que no toma en cuenta en ninguna forma la periodicidad de la estructura cristalina, periodicidad que produce efectos fundamentales que son imposibles de entender sin ella. Con el objeto de abordar el estudio de estos fenómenos, proponemos modelar el cristal como una sucesión periódica de pozos separados entre sí por barreras, correspondiendo el centro de cada pozo con la posición que ocupa uno de los iones de la red. Para dar al modelo su máxima simplicidad, estudiaremos sólo el caso unidimensional y tanto pozos como barreras los consideraremos rectangulares, como se ilustra en la figura 7.10. Este modelo fue propuesto y estudiado por R. de L. Kronig y W. G. Penney (1930) y lleva su nombre.

Numeramos los periodos y utilizamos la nomenclatura como se muestra en la figura 7.10. En particular, la posición de un punto x en el pozo n está dada por la coordenada x_n medida a partir de la pared interna izquierda de este pozo,

$$x_n = x - na = x \text{ mód } a, \tag{7.75}$$

y así sucesivamente. Nótese que el punto B tiene la coordenada $x_n = a$, que equivale a $x_{n+1} = 0$; a representa la constante del cristal, es decir, la distancia entre una pareja de iones sucesivos de la red. La función de onda dentro del pozo n se puede escribir como (k y q están dadas por la ecuación (6.3)):

$$\psi_n = A_n \operatorname{sen} kx_n + B_n \cos kx_n, \quad 0 \le x_n \le b, \tag{7.76}$$

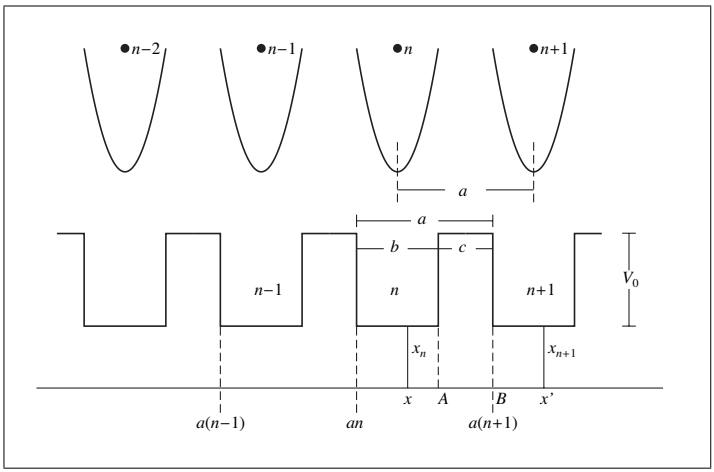

Figura 7.10. *Modelo de cristal unidimensional infinito de Kronig y Penney. La altura de las barreras es V_0; cada pozo tiene el ancho b y cada barrera es de ancho c; el periodo del potencial (constante del cristal) es $a = b + c$. El punto x dentro del pozo n tiene coordenada x_n medida desde la pared izquierda, dada por $x_n = x - na$. En la parte superior de la ilustración se muestra un potencial más realista y la posición de los iones de la red cristalina.*

mientras que dentro de la barrera n se escribe como

$$\psi_n = A'_n \operatorname{senh} q(a - x_n) + B'_n \cosh q(a - x_n), \quad b \leq x_n < a. \tag{7.77}$$

Asimismo, la función de onda dentro del pozo $n + 1$ es, desde luego,

$$\psi_{n+1} = A_{n+1} \operatorname{sen} kx_{n+1} + B_{n+1} \cos kx_{n+1}, \quad 0 \leq x_{n+1} \leq b. \tag{7.78}$$

Las condiciones de continuidad en el punto A dan ($x_n = b$; $a - x_n = c$):

$$A_n \operatorname{sen} kb + B_n \cos kb = A'_n \operatorname{senh} qc + B'_n \cosh qc, \tag{7.79}$$

$$k[A_n \cos kb - B_n \operatorname{sen} kb] = -q[A'_n \cosh qc + B'_n \operatorname{senh} qc]. \tag{7.80}$$

Análogamente, las condiciones de continuidad en el punto B dan ($x_n = a$, $x_{n+1} = 0$):

$$B'_n = B_{n+1}, \tag{7.81}$$

$$-qA'_n = kA_{n+1}. \tag{7.82}$$

Usamos estas dos expresiones para eliminar A'_n y B'_n de las ecuaciones (7.79) y (7.80), y obtenemos

$$A_n \operatorname{sen} kb + B_n \cos kb = -(k/q)A_{n+1} \operatorname{senh} qc + B_{n+1} \cosh qc, \tag{7.83}$$

$$A_n \cos kb - B_n \operatorname{sen} kb = A_{n+1} \cosh qc - (q/k)B_{n+1} \operatorname{senh} qc. \tag{7.84}$$

A fin de simplificar la solución de este sistema de ecuaciones, vamos a pasar al límite en que $V_0 \to \infty$ y simultáneamente las barreras se hacen más y más estrechas,

$c \to 0$, de tal manera que el producto cV_0 permanece constante (este límite es esencialmente el de una sucesión periódica de potenciales delta repulsivos). Con el objeto de simplificar las expresiones que siguen, esta constante la escribiremos así:

$$cV_0 = \frac{\hbar^2 \lambda}{ma}, \tag{7.85}$$

en donde λ es un parámetro adimensional real y positivo, por lo demás arbitrario. En este límite se cumple que $kb = ka$, que $qc = \sqrt{2m\lambda c/\hbar^2} \to 0$ y, finalmente, que $q^2 c = 2mV_0 c/\hbar^2 = 2\lambda/a$. Por otra parte, como qc es muy pequeño, podemos escribir $\operatorname{senh} qc \simeq qc$ y $\cosh qc \simeq 1$. Con todas estas aproximaciones, el sistema de ecuaciones (7.83) y (7.84) se reduce a

$$A_n \operatorname{sen} ka + B_n \cos ka = B_{n+1}, \tag{7.86}$$

$$A_n \cos ka - B_n \operatorname{sen} ka = A_{n+1} - \frac{2\lambda}{ka} B_{n+1}. \tag{7.87}$$

El análisis de este sistema de ecuaciones conduce a proponer que la solución puede escribirse en la siguiente forma, en donde f es una función por determinar y C_1 y C_2 son constantes, también por determinar:

$$A_n = C_1 f^n, \qquad B_n = C_2 f^n. \tag{7.88}$$

En efecto, al sustituir estas expresiones en el sistema anterior, se obtiene

$$C_1 \operatorname{sen} ka + C_2(\cos ka - f) = 0, \tag{7.89}$$

$$C_1(\cos ka - f) - C_2 \left(\operatorname{sen} ka - \frac{2\lambda}{ka} f \right) = 0. \tag{7.90}$$

Para que existan soluciones con $C_1, C_2 \neq 0$, se requiere que se anule el determinante del sistema. Escribiendo esta condición y rearreglando, queda

$$f^2 - 2\left(\cos ka + \frac{\lambda}{ka} \operatorname{sen} ka \right) f + 1 = 0. \tag{7.91}$$

En este punto, es conveniente definir un nuevo parámetro $\varkappa$ (real o complejo, en principio) tal que

$$\cos \varkappa a \equiv \cos ka + \frac{\lambda}{ka} \operatorname{sen} ka. \tag{7.92}$$

Al sustituir en la ecuación (7.91), se obtiene la ecuación que determina f en términos de $\varkappa$:

$$f^2 - 2f \cos \varkappa a + 1 = 0. \tag{7.93}$$

Las soluciones de esta ecuación

$$f = e^{\pm i \varkappa a}, \tag{7.94}$$

sustituidas en las ecuaciones (7.89) y (7.90), dan para C_1 y C_2:

$$C_1 = A \frac{f - \cos ka}{\operatorname{sen} ka}, \qquad C_2 = A, \tag{7.95}$$

en donde A es la constante de normalización. El doble signo de las soluciones (7.94) proviene del hecho de que los electrones pueden desplazarse hacia la derecha y hacia la izquierda. Tomando sólo el signo positivo (no se pierde generalidad si se aceptan valores negativos de $\varkappa$) determinamos A_n y B_n con ayuda de la ecuación (7.88); se obtiene así:

$$A_n = A\frac{f - \cos ka}{\operatorname{sen} ka} e^{i\varkappa na}, \tag{7.96a}$$

$$B_n = Ae^{i\varkappa na}. \tag{7.96b}$$

Al sustituir estos valores en la ecuación (7.76) para ψ y al escribir el producto na en términos de la diferencia $x - x_n$, la ecuación (7.75), obtenemos, después de algunas transformaciones trigonométricas elementales:

$$\begin{aligned}\psi_n &= A\frac{f - \cos ka}{\operatorname{sen} ka} e^{i\varkappa na} \operatorname{sen} kx_n + Ae^{i\varkappa na} \cos kx_n \\ &= Ae^{i\varkappa x} \frac{e^{i\varkappa(a-x_n)} \operatorname{sen} kx_n + e^{-i\varkappa x_n} \operatorname{sen} k(a - x_n)}{\operatorname{sen} ka},\end{aligned}$$

o sea

$$\psi_n = Ae^{i\varkappa x} u_n, \tag{7.97}$$

en donde la función u_n está dada por

$$u_n = \frac{e^{i\varkappa(a-x_n)} \operatorname{sen} kx_n + e^{-i\varkappa x_n} \operatorname{sen} k(a - x_n)}{\operatorname{sen} ka}. \tag{7.98}$$

La ecuación fundamental (7.97), conocida como *función de onda de Bloch,* se obtuvo para el caso particular de pozos rectangulares, pero cualquier potencial periódico produce funciones de onda de esta forma general, resultado que es conocido como *teorema de Floquet.*[8] La ecuación (7.97) permite concluir que si $\varkappa$ es real, los electrones se mueven libremente en el cristal; en este caso, la energía de los electrones queda determinada por el valor de $\varkappa$.

Para encontrar los posibles eigenvalores de la energía tenemos que estudiar las soluciones de la ecuación (7.92) para k real, es decir, para electrones libres. Esta condición exige que ka sea tal, que se cumpla que

$$-1 \leq \cos ka + \frac{\lambda}{ka} \operatorname{sen} ka \leq 1.$$

En la figura 7.11 se muestra la función $\cos ka + (\lambda/ka) \operatorname{sen} ka$; los valores permitidos de ka (zonas de Brillouin) se marcan con línea gruesa en la gráfica. Vemos que la solución define una sucesión de bandas continuas, cuyo origen y posición podemos entender como sigue. Si por un momento pensamos que el cristal es un

[8] El teorema de Floquet establece que las ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes periódicos tienen soluciones de la forma $e^{\pm ikx}u(x)$, donde $u(x)$ es una función periódica en x. Las ondas de Bloch son el caso particular referido a la ecuación de Schrödinger, aun cuando el potencial periódico no sea el de Kronig y Penney. Una demostración del teorema de Floquet puede verse en el libro de Margenau y Murphy, sección 2.17, citado en la bibliografía al final del texto.

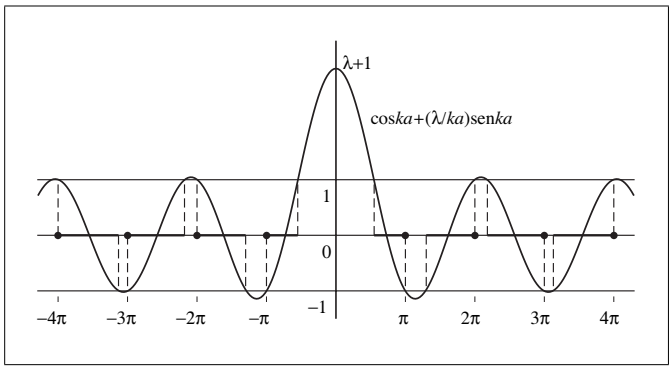

Figura 7.11. *Determinación gráfica de las soluciones de la ecuación (7.92). Los valores permitidos de ka corresponden a las regiones marcadas con línea gruesa en el eje de las abscisas; estos valores forman las bandas permitidas. El caso de las barreras impenetrables (pozos infinitos aislados) corresponde a las soluciones* $ka = n\pi$*, que se muestran en la gráfica con puntos gruesos.*

conjunto de pozos aislados por barreras impenetrables, las soluciones de la ecuación de eigenvalores (7.92) serían precisamente las que corresponden a un pozo infinito, $ka = n\pi$, pues estos son los valores que se siguen de la ecuación $\operatorname{sen} ka = 0$ obtenida al hacer $\lambda = \infty$; los electrones del cristal tendrían entonces el espectro discreto de un pozo infinito, según puede verse en la figura 7.12*a*. Al interconectar N pozos que bajan la barrera (λ finita), cada nivel se descompone en N niveles cercanos, según vimos en la ecuación 6.4. Como en el modelo usado N es infinito, esta descomposición produce un número infinito de niveles infinitamente próximos, creándose una sucesión de bandas, cada una con un continuo de niveles alrededor de la solución para un pozo aislado, como se ilustra en la figura 7.12*b*. Nótese que las bandas pueden producirse aun en regiones que originalmente corresponden al continuo de uno de los pozos aislados.

En un cristal real las bandas no son estrictamente continuas, sino que están formadas por una sucesión de niveles discretos muy próximos, ya que el número de iones de la latiz es finito. Este último es el modelo que usaremos en lo sucesivo para estudiar en forma cualitativa algunos tópicos importantes de la teoría de la conducción; análisis más completos y cuantitativos pueden encontrarse en la literatura sobre la teoría del estado sólido.

Supongamos un metal que contiene un electrón de valencia por átomo (por ejemplo, un álcali; el significado de estos términos se estudia en el capítulo 19). Puesto que cada estado electrónico puede estar ocupado hasta por dos electrones, en el estado base estos electrones ocupan la mitad de los niveles de la banda inferior (la banda tiene N niveles, siendo N el número de átomos). La mitad de los electrones se mueve en una dirección y la otra mitad en la dirección opuesta, por lo que no hay flujo neto. Si aplicamos una diferencia de potencial al metal, un número mayor de electrones se moverá en la dirección opuesta al campo; como los $N/2$ niveles inferiores ya están ocupados, los electrones del flujo adicional tienen que pasar a niveles de mayor energía. Por lo tanto, para que pueda producirse la conducción eléctrica se requiere que la banda inferior cumpla alguna de las dos condiciones:

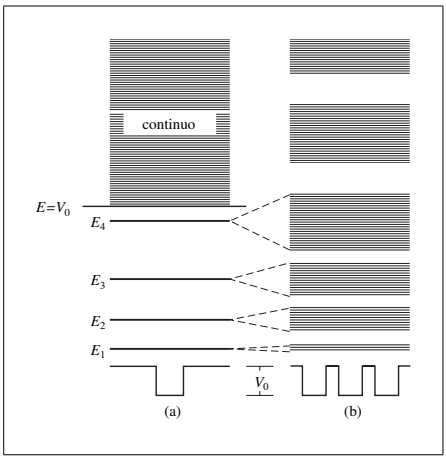

Figura 7.12. *En* (a) *se muestran los niveles estacionarios discretos de energía para un electrón dentro de un pozo rectangular, con $E < V_0$; cuando $E > V_0$, el espectro es continuo. En* (b) *se muestra la descomposición de estos niveles en bandas para una sucesión infinita de pozos iguales, separados por barreras finitas.*

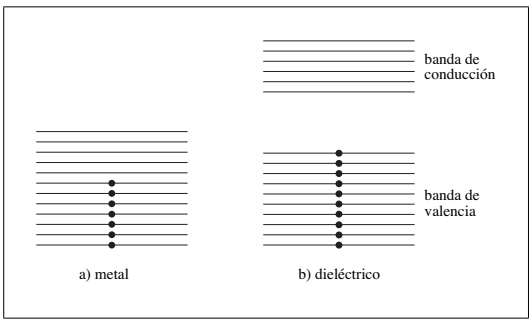

Figura 7.13. *Llenado de los niveles de energía en el estado base de:* (a) *un metal (conductor) y* (b) *un dieléctrico (aislador). En el segundo caso, la separación entre la banda de conducción y la de valencia es de varios eV.*

a) tener un número suficiente de vacancias (niveles no ocupados), como sucede en el ejemplo del metal alcalino, o *b)* estar en contacto con la segunda banda. Por esta razón, a la segunda banda se le conoce como *banda de conducción,* mientras que a la primera se le llama *banda de valencia.*

En un aislador todos los niveles de la banda de valencia están ocupados, los de la banda de conducción están vacíos y entre ambas bandas existe una separación de varios electronvolts. Esta separación es suficientemente grande como para impedir que pasen electrones a la banda de conducción al aplicarse un campo eléctrico externo, por lo que el material no conduce. En la figura 7.13 se muestra esquemáticamente la diferencia básica entre un conductor y un material aislante o dieléctrico.

Nótese el papel esencial que desempeña en el argumento anterior el hecho fundamental de que cada nivel electrónico puede estar ocupado por un máximo de dos electrones (con diferente estado de espín); sin esta limitación, todos los cristales serían conductores. Por lo tanto, podemos decir que la teoría básica de la conducción constituye una excelente verificación de este principio fundamental (o, más en general, del hecho de que los electrones satisfacen la estadística de Fermi-Dirac, como se verá en el capítulo 16).

En algunos materiales ocurre, sin embargo, que la zona prohibida (la comprendida entre las bandas de valencia y de conducción) es muy angosta, en términos comparativos. Por ejemplo, en el caso del Si es de 1.14 eV y en el del Ge es de sólo

0.67 eV. Estos cristales siguen siendo aislantes con $T = 0$, pero su conductividad crece rápidamente con la temperatura, puesto que algunos electrones excitados térmicamente pasan a la banda de conducción; a temperatura ambiente esos materiales alcanzan conductividades intermedias entre las de un dieléctrico y un conductor, por lo que reciben el nombre genérico de *semiconductores* ($kT \approx 10^{-2}$ eV a temperatura ambiente). Los electrones que pasan a la banda de conducción dejan vacancias en la banda de valencia, y se les llama *hoyos*. A continuación veremos que en ciertas condiciones los hoyos se comportan como cargas positivas efectivas, pues son producto de la falta de una carga negativa.

La conductividad intrínseca de un semiconductor, es decir, la debida a la excitación térmica, tiene dos contribuciones. Por un lado, los electrones en la banda de conducción pueden producir una corriente en la forma usual; por el otro, cuando un electrón de la banda de valencia ocupa un hoyo, pero deja otro, se produce una migración de vacancias. Se puede mostrar que este movimiento de electrones en una banda de valencia casi llena (con pocos hoyos) puede considerarse consistentemente como el movimiento migratorio —en sentido opuesto— de los hoyos mismos. A la corriente debida al movimiento de electrones se le llama de *tipo n*, mientras que a la debida al movimiento de vacancias se le denomina de *tipo p*.

Puede incrementarse la conductividad de un semiconductor de diversas maneras. Por ejemplo, fotones en el rojo o el infrarrojo tienen ya energía suficiente para transferir electrones a la banda de conducción; en otras palabras, hay semiconductores que son fotoconductores. Esta propiedad se utiliza para la elaboración de dispositivos semiconductores fotosensibles (también se produce el fenómeno inverso y se utiliza en la elaboración de diodos semiconductores emisores de luz, cuyo nombre se ha lexicalizado, a partir de sus siglas en inglés, en inglés *led*).

Sin embargo, un mecanismo más importante para incrementar la conductividad de un semiconductor consiste en agregar impurezas a la red cristalina. Como ejemplo, supóngase que durante la preparación de un cristal de germanio se agrega una pequeña porción de arsénico. Como el As tiene cinco electrones de valencia, mientras que el Ge sólo tiene cuatro, cuando un átomo de As ocupa el lugar que le correspondería a uno de Ge en la red, queda (prácticamente) libre un electrón de valencia. Como este electrón está muy poco ligado, fácilmente se transfiere por excitación térmica a la banda de conducción. Un efecto importante sobre la conductividad del material debido a estas sustituciones se logra con densidades tan bajas como una impureza por cada 10^6 átomos. A impurezas como la mencionada, que contribuyen con electrones a la banda de conducción, se les llama *donores,* y al semiconductor resultante, de tipo n (que tiene un exceso de electrones libres en la banda de conducción).

También se pueden introducir impurezas para producir una falta de electrones (presencia de vacancias) en la banda de valencia; a estas impurezas se les llama *aceptores* y al semiconductor resultante, de tipo p (exceso de hoyos en la banda de valencia). Se tiene un ejemplo de esta situación cuando se agrega galio al germanio, ya que el Ga sólo posee tres electrones de valencia y crea un hoyo en la ligadura con el cristal.

Los niveles de energía producidos por los donadores y aceptores se encuentran dentro de la zona prohibida, muy próximos a la banda de conducción o de valencia, respectivamente, como se ilustra en la figura 7.14. Las propiedades del semiconductor pueden controlarse en un amplio margen mediante el control de la naturaleza y de la

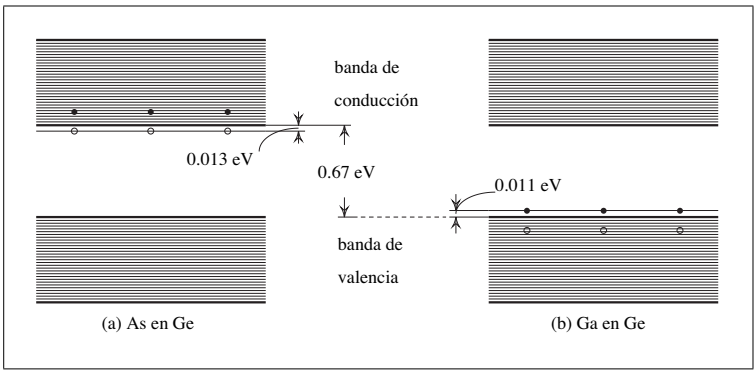

Figura 7.14. *En* (a) *se muestran esquemáticamente los niveles de energía de un cristal de germanio que contiene un donor (arsénico) como impureza. En* (b) *las impurezas son producidas por un aceptor (galio).*

proporción de las impurezas añadidas. Estos principios fundamentales son los que se utilizan en la construcción de los dispositivos electrónicos semiconductores (diodos, transistores, pastillas de circuitos integrados —los llamados *chips*—, etcétera.).

Para formar un *diodo* semiconductor se une un semiconductor tipo p con uno tipo n; esto es lo que se llama una unión p–n. En la unión se acumulan electrones en la región p y hoyos en la n, por lo que tiene ciertas similitudes con un condensador cargado. El dispositivo presenta resistencia de orden de magnitud muy diferente para las corrientes que fluyen en un sentido o en el otro, comportándose por lo tanto como un rectificador (elemento que permite el paso de la corriente en un solo sentido). Para obtener un *transistor* se yuxtaponen dos uniones, para crear una combinación n–p–n o p–n–p. Estos dispositivos se utilizan para el control de corrientes, por lo que actúan como amplificadores de potencia, de corriente o de voltaje, como osciladores, etc. Por su gran versatilidad, economía, pequeñez, durabilidad, etc., se han vuelto imprescindibles en la tecnología electrónica contemporánea, donde han desplazado casi universalmente a los tubos termiónicos y han permitido la construcción de circuitos ultracompactos (como, por ejemplo, en las calculadoras de bolsillo, las modernas computadoras, etcétera.).

Un *diodo túnel* es una unión p–n con una gran concentración de impurezas; en este caso, la situación es tal que voltajes aplicados pueden modificar y controlar el tunelaje de electrones de un lado de la unión al otro, de manera que para ciertos voltajes externos la corriente neta decrece con el voltaje, es decir, el dispositivo presenta una resistencia negativa. Esta característica hace que el diodo túnel sea sumamente útil en la construcción de muy diversos tipos de generadores electrónicos y circuitos de conmutación, sobre todo por la gran rapidez de su respuesta (mucho mayor que la de un transistor convencional). Por ejemplo, con su ayuda pueden producirse generadores que operan a frecuencias superiores a 10^{11} Hz.

El transistor representa una de las grandes contribuciones de la física del estado sólido a la tecnología y puede catalogárselo como uno de los grandes inventos del siglo XX, comparable con la invención de la válvula termiónica. Fue producto de la investigación dirigida hacia la satisfacción de necesidades específicas en las

telecomunicaciones. Sus inventores son los físicos norteamericanos John Bardeen, Walter Brattain y William Shokley; el primer transistor operó como amplificador y oscilador a fines del año 1947; el primer diodo túnel fue producido 10 años después por el físico japonés Lev Esaki. En la actualidad, la variedad de este tipo de dispositivos se ha incrementado enormemente.

Problemas ilustrativos

PROBLEMA ILUSTRATIVO 7.1. *Obtenga las condiciones de cuantización para partículas en un pozo de potencial multidimensional usando el método WKB.*[9]

Solución. Escribimos inicialmente la solución WKB en la forma

$$\psi = Ae^{iS}.$$

Para que esta ψ sea satisfactoria, debemos requerir que A sea univaluada; sin embargo, la acción S puede ser multivaluada, con la condición de que si ΔS representa la diferencia entre dos de sus valores, se cumpla que

$$\Delta S \equiv \oint_C \nabla S \, ds = 2\pi n, \quad n = 1, 2, 3, \ldots, \tag{1}$$

para cualquier contorno cerrado C de integración en el espacio x. No obstante, sucede con frecuencia que la función A no es univaluada sobre ciertas superficies. En estos casos podemos proceder como sigue. Sean A y $A+\Delta A$ dos posibles valores de la función A en cierto punto; reescribimos la función de onda en la forma

$$\psi = (A + \Delta A)e^{iS} = Ae^{iS+\ln(A+\Delta A)-\ln A} = Ae^{i(S-i\Delta \ln A)},$$

con lo que hemos transferido el cambio en A a un cambio en la fase. Está claro que la condición (1) anterior se reescribe ahora en la forma

$$\int_C \nabla S \, ds = 2\pi(n + \frac{i}{2\pi}\Delta \ln A). \tag{2}$$

Tomando en cuenta los resultados generales del método WKB que muestran que $\int_C \nabla S ds = (1/\hbar) \oint_C p_i \, dx_i$, vemos que las reglas de cuantización toman la forma general

$$\oint p_i \, dx_i = 2\pi\hbar(n + \frac{i}{2\pi}\Delta \ln A). \tag{3}$$

Existen tantas integrales de cuantización como contornos no reducibles tenga el problema. (Dos contornos son reducibles si es posible transformar uno en el otro continuamente, sin cruzar ninguna singularidad del integrando.) Pueden eliminarse contornos reducibles a un punto, pues la integral sobre ellos es nula.

[9] El problema WKB en más de una dimensión, cuando no es separable, es considerablemente más complicado que el caso unidimensional. En los últimos años ha sido investigado por diversos autores (entre ellos J. B. Keller, V. P. Maslov, y V. L. Arnold) y quienes demostraron que las propiedades topológicas del espacio fase desempeñan un papel relevante en estos casos. Dadas las complicaciones de la solución completa, el presente y el próximo problema ilustrativo sólo recibirán un tratamiento informal.

Como ejemplo simple de la ecuación (3) podemos considerar el caso en que A cambia de signo. Como

$$\frac{i}{2\pi}\Delta \ln A = \frac{i}{2\pi}\left(\ln(-A) - \ln A\right) = \frac{i}{2\pi}\ln(-1) = \frac{i}{2\pi}\ln e^{-i\pi} = \frac{1}{2},$$

las reglas de cuantización contienen, en este caso números semienteros.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 7.2. *Encuentre las condiciones de cuantización para partículas que se mueven dentro de una circunferencia de paredes rígidas.*

Solución. Como se aprecia en la figura 7.15, las partículas con velocidad inicial dada se mueven sobre trayectorias rectilíneas que son tangentes a una cierta circunferencia interior. Por otra parte, si construimos un tubo de trayectorias de sección infinitesimal da, se conserva la corriente en su interior

$$di \equiv j\, da = v\rho\, da.$$

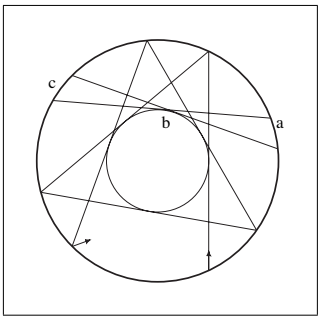

Figura 7.15.

Observamos que en los puntos de retorno (como a o c), $v = 0$, por lo que la conservación de di implica que sobre la superficie de puntos de retorno $\rho = A^2$ es infinita. Algo similar sucede sobre la superficie tangente a las trayectorias, pues en ella (por ejemplo, en el punto b) se anula la sección transversal del tubo, $da = 0$. A las superficies tangentes a los rayos sobre las que la amplitud se hace infinita se les llama cáusticas en óptica, por lo que llamaremos *cáustica* al lugar geométrico de los puntos b de tangencia. Concluimos que, tanto sobre la superficie cáustica como sobre la superficie de puntos de retorno, A es infinita. Los puntos en que A se hace infinita son multivaluados, pues se pasa de una rama de la función a otra. Para ver cómo se refleja esto en las condiciones de cuantización, procedemos como sigue.

En primer lugar observamos que en un punto de retorno se produce una reflexión total, por lo que la amplitud A cambia de signo; concluimos que cada punto de retorno que corte la trayectoria produce una contribución de $1/2$ en la regla de cuantización, como vimos en el problema anterior. Por otra parte, por la teoría de la difracción se sabe que cada vez que se cruza una superficie cáustica, la fase de la amplitud cambia en $-\pi/2$,[10] lo que contribuye a la regla de cuantización con la cantidad $1/4$. En consecuencia, las reglas de cuantización tienen la forma general

$$\oint_{C_i} p_i\, dx_i = 2\pi\hbar\left(n + \frac{c}{4} + \frac{r}{2}\right), \tag{1}$$

en donde c es el número de veces que el contorno de integración cruza la superficie cáustica y r es el número de veces que este contorno toca la pared.

Es posible demostrar que existen sólo dos trayectorias irreductibles dentro del toro; por lo tanto, para aplicar las reglas anteriores a nuestro problema (que valen

[10] Véase, por ejemplo, L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *The Classical Theory of Fields* (Pergamon 1971), sección 59.

para cualquiera con la misma topología), seleccionamos las trayectorias de integración C_1 y C_2 mostradas en la figura 7.16. Como C_1 (que difiere infinitesimalmente de la cáustica) no corta a ninguna de las superficies singulares, se tiene que $c = r = 0$ y

$$\oint_{C_1} p\,dx = p \cdot 2\pi b = 2\pi\hbar l, \quad l = 1, 2, \ldots$$

Ésta es la regla de cuantización del momento orbital, que resulta un entero en unidades de $\hbar$,

$$pb = \hbar l. \tag{2}$$

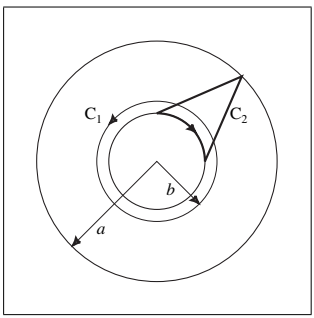

Figura 7.16.

Como tendremos oportunidad de ver más adelante (capítulo 12), éste es un resultado general de la teoría del momento angular orbital.

El contorno C_2 se puede deformar continuamente hasta hacerlo coincidir con uno para el cual $c = r = 1$, por lo que en él se cumple que

$$\oint_{C_2} p\,dx = 2\pi\hbar\left(n + \tfrac{3}{4}\right), \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

Al realizar explícitamente las integrales se obtiene

$$2p\left[\sqrt{a^2 - b^2} - b \arccos\frac{b}{a}\right] = 2\pi\hbar\left(n + \tfrac{3}{4}\right).$$

Por último, eliminamos de aquí el parámetro b usando (2) para obtener la ecuación trascendente

$$\sqrt{\left(\frac{pa}{\hbar}\right)^2 - l^2} - l \arccos\frac{l\hbar}{pa} = \pi\left(n + \tfrac{3}{4}\right), \tag{3}$$

que determina los eigenvalores del momento p_{nl} y de la energía $E_{nl} = p_{nl}^2/2m$.

Este problema puede resolverse exactamente con el método de separación de variables, pero el procedimiento usado no sólo es más transparente, sino también más sugestivo, porque puede utilizarse aun en problemas no separables.

Problema ilustrativo 7.3. *Con el desarrollo de las modernas técnicas de microlitografía empleadas en la fabricación de semiconductores se ha hecho posible fabricar dispositivos de estado sólido que se comportan como sistemas de dos, una o cero dimensiones, llamados placas, alambres o puntos cuánticos, respectivamente. Determine el espectro de energía de estos sistemas.*

Una placa (plancha) cuántica, sistema mejor conocido como gas cuántico bidimensional (GQ2D), no es estrictamente un sistema de dos dimensiones, pues su espesor bien puede ser del orden de 10 o aún más diámetros atómicos. Sucede sin embargo que, una vez alcanzado un grosor suficientemente pequeño respecto de un valor crítico, las propiedades cuánticas del sistema se vuelven prácticamente independientes de este espesor, y el gas de electrones se comporta efectivamente como un sistema de dos dimensiones. Comentarios análogos se aplican a los otros dispositivos de baja dimensionalidad (0 o 1).

Solución. Consideremos primero un GQ2D cuyo espesor a se encuentra sobre el eje Oz. Sin embargo los electrones, que se mueven libremente dentro del conductor, no pueden escapar a través de las superficies. Esto significa que debemos considerar que sobre el eje Oz existe un pozo de potencial infinito con paredes en $z = 0$ y $z = L_z = a$. Por lo tanto, la función de onda debe anularse sobre estas superficies, y está dada por la ecuación (3.29). Por lo contrario, sobre el plano xOy el movimiento es libre y debemos aplicar condiciones de frontera periódicas (a la Born, para tomar en cuenta las dimensiones finitas de la placa, ecuación (4.9c)). Las eigenfunciones del GQ2D son entonces

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{L_x L_y a}} e^{i(k_x x + k_y y)} \operatorname{sen} \frac{\pi n}{a} z. \tag{1}$$

Los correspondientes valores propios de la energía son

$$\varepsilon_{\mathbf{k}n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} n^2 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(k_x^2 + k_y^2\right). \tag{2}$$

La masa m^* corresponde a la masa efectiva que el electrón posee en el sólido, la que normalmente es mucho *menor* que su masa propia en reposo. Como a es muy pequeña, este espectro tiene la forma de *sub-bandas* determinadas por el valor de n y que fijan el mínimo valor de la energía, la que tiene una dispersión (en forma de una parábola en el plano $\varepsilon - k$) producida por los movimientos en el plano xOy. Si el GQ2D tiene pocos electrones, todos ellos ocuparán la sub-banda $n = 1$, pues la energía de Fermi en este caso resulta normalmente mucho menor que la mínima energía de la sub-banda con $n = 2$.

Obsérvese que el movimiento de los electrones en todo el volumen de GQ2D se consideró libre. Toda la diferencia en el tratamiento de los ejes Oz y los que están sobre el plano conductor radica en las condiciones de frontera: periódicas para Ox y Oy, es decir, no hay efectos de frontera en el plano, y ψ nula en las superficies $z = 0$ y $z = a$, para tomar en cuenta el confinamiento de los electrones. Esta misma diferencia es la que se dio entre el tratamiento de la partícula libre en el capítulo 4 y la partícula ligada a un pozo rectangular infinito en el capítulo 3, que se mueve dentro de una zona finita libre de potencial, pero no puede escapar.

En el caso de un alambre cuántico, el movimiento es enteramente libre sobre la dirección longitudinal (que colocamos sobre el eje Oz), pero restringido sin poder escapar sobre las direcciones Ox y Oy. Por lo tanto, el espectro de la energía es

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\left(\frac{n_x}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y}\right)^2 \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}. \tag{3}$$

Ahora son los enteros n_x y n_y los que determinan las sub-bandas. La sub-banda más baja corresponde a $n_x = n_y = 1$ y es no degenerada; si $L_x = L_y$, la siguiente sub-banda, con $n_x = 1$, $n_y = 2$ o $n_x = 2$, $n_y = 1$, es degenerada. En cada sub-banda, los electrones se comportan como sistemas unidimensionales.

Una característica bastante estudiada de los sistemas cuánticos unidimensionales es el hecho de que su conductancia eléctrica está cuantizada, incrementándose en pasos de valor $\Gamma_0 = 2e^2/\hbar$, lo que corresponde a una resistencia máxima de $R_{\text{máx}} = \hbar/2e^2 = 12.9\,\text{K}\Omega$ (más allá el material se vuelve aislante). Nótese que la

conductancia mínima no depende de los parámetros del alambre cuántico, ni siquiera de su longitud.

Un alambre cuántico que se hace muy corto se convierte en un punto cuántico. Considerando el punto cuántico como electrones encerrados en una caja muy pequeña, su energía resulta totalmente cuantizada, por lo que se les puede ver como átomos artificiales, o como sistemas de cero dimensiones. Las energías y funciones propias de una caja en forma de paralelepípedo se dan en el problema ilustrativo 6.1. Como los puntos cuánticos poseen muy pocos electrones, se les ha utilizado exitosamente por su relativa simplicidad para el estudio teórico-experimental detallado de los efectos de las interacciones electrón-electrón, efectos de transporte, etc. Las aplicaciones de los sistemas de bajas dimensiones en la fabricación de dispositivos de estado sólido ya son múltiples (por ejemplo, amplificadores de muy bajo ruido para antenas de comunicación satelital) y seguramente seguirán creciendo.[11]

Problemas

7. 1. Derive la fórmula (7.41) para el coeficiente de transmisión T a partir de la expresión (6.36) para una barrera rectangular, suponiendo que la barrera de perfil arbitrario está construida con una sucesión de barreras rectangulares que en el límite se hacen infinitamente angostas.

7. 2. Una partícula se mueve en un potencial que se anula para $|x| > a$, tiene el valor $-V_0$ en $x = 0$ y pasa de $-V_0$ a 0 linealmente en los intervalos $|x| \leq a$. Estudie los estados ligados del sistema con el método WKB.

7. 3. Una partícula con energía $E > V_0|$ se mueve en el potencial de Hylleraas:

$$V(x) = V_0 \cosh^{-2}(x/a), \quad V_0 > 0.$$

Determine en qué condiciones es aplicable el método WKB y calcule el coeficiente de transmisión a través de esta barrera.

7. 4. Utilice el método WKB para establecer las condiciones de cuantización para partículas que se mueven en el interior de un pozo, una de cuyas paredes es impenetrable, por lo que la función de onda se anula en ella.

7. 5. Utilice el método WKB para determinar las reglas de cuantización en el problema de una partícula que cae con aceleración g cerca de la superficie terrestre y es perfectamente reflejada al chocar con el suelo.

7. 6. Aplique el método WKB para determinar la energía de los estados estacionarios de partículas que se mueven dentro de una caja de paredes impenetrables. Analice los resultados y compárelos con los exactos.

Problemas adicionales

7. 1. Determine el coeficiente de transmisión para un haz monocromático de electrones de energía 1000 eV e intensidad de 1 mA, que incide sobre una barrera rectangular de 10 Å de ancho y altura de 200 eV. La altura de la barrera se eleva ahora a 2000 eV; determine el nuevo coeficiente de transmisión y compárelo con el resultado anterior.

[11] Pueden verse estudios introductorios a los sistemas cuánticos de baja dimensionalidad en el libro de W. A. Harrison, *Applied Quantum Mechanics* (World Scientific Publishing Co., Singapur, 2000) o en el artículo "Physics in less than three dimensions" de L. J. Challis, en *Contemporary Physics* **33** (1992) 111.

7. 2. Determine la probabilidad de que las partículas ligadas a un pozo rectangular finito estén fuera del pozo.

7. 3. Utilice la aproximación WKB para determinar los niveles discretos de energía de una partícula ligada por un potencial de Hylleraas:

$$V(x) = -V_0 \cosh^{-2}(x/a), \qquad V_0 > 0,\ E < 0.$$

7. 4. Determine los niveles de energía de un oscilador armónico unidimensional mediante el método WKB.

7. 5. Aplique el método WKB para encontrar la relación entre el ancho y la profundidad de un pozo cuadrado unidimensional, necesaria para que no exista ningún estado ligado.

7. 6. Utilice el método WKB para determinar el espectro de energía de partículas que se mueven en el potencial:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < 0; \\ V_0 \left(\dfrac{a}{x} - \dfrac{x}{a}\right)^2, & x > 0, \end{cases}$$

con $V_0 > 0,\ a > 0$.

7. 7. Utilice la aproximación semiclásica para determinar el valor promedio de la energía cinética de un estado estacionario.

7. 8. Utilice el método WKB para determinar aproximadamente los niveles estacionarios producidos por un potencial de la forma

$$V(x) = Ae^{-2ax} - Be^{-ax}, \quad A, B, a > 0.$$

7. 9. Determine la forma del espectro de energía dada por la aproximación semiclásica para partículas ligadas por el potencial $V(x) = ax^{2r}$.

8. Operadores y variables dinámicas

8.1. Necesidad de representar las variables dinámicas mediante operadores lineales

En la mecánica clásica el movimiento de una partícula queda determinado por las leyes de Newton; dadas las condiciones iniciales y las fuerzas sobre la partícula podemos calcular su momento y su posición en un instante dado, es decir, especificar su trayectoria. El estado macroscópico de un sistema que consiste en un gran número de partículas (por ejemplo, $1\,\mathrm{cm}^3$ de un gas) lo especificamos mediante la determinación de un número reducido de cantidades macroscópicas, que son promedios de variables apropiadas del sistema. En este caso ya no nos interesan las trayectorias individuales, sino el comportamiento estadístico del sistema. Para calcular los promedios se introduce la función de distribución (densidad de probabilidad) $f(x,p)$; la cantidad $f(x,p)\,dx\,dp$ representa el número medio de partículas que se encuentran en el punto (x,p) dentro del volumen $dx\,dp$ del espacio fase. El promedio de una variable dinámica cualquiera $A(x,p)$ (es decir, de una función arbitraria de las coordenadas x y p) queda dado por

$$\overline{A} = \int A(x,p) f(x,p)\,dx\,dp. \tag{8.1}$$

En la mecánica cuántica tenemos una situación similar a la de la mecánica estadística, en el sentido de que la función de onda nos proporciona información estadística sobre el comportamiento del ensemble, aunque no información detallada del comportamiento de algún miembro específico de él. Una diferencia básica, sin embargo, es que la descripción estadística que hemos estado utilizando está limitada al espacio de configuración. Así, la función de distribución $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ nos permite calcular el promedio de funciones que dependen sólo de la posición con la fórmula

$$\overline{A} = \int A(x)\rho(x)\,dx; \tag{8.2}$$

pero nos encontramos ante la dificultad de que el sólo conocer ρ no nos será suficiente para determinar el promedio de una variable dinámica arbitraria A, que, en general, debemos esperar que sea función tanto de x como de p. Dado que en mecánica

cuántica no se puede contar con una densidad en el espacio fase,[1] la solución de este problema consiste en que para calcular $\overline{A}(x,p)$ primero debe escribirse p como una función de la posición, bastando con que la relación propuesta entre x y p tenga sentido estadístico en cada caso.

Es posible enriquecer considerablemente la fórmula (8.2) y resolver a la vez el problema planteado, aprovechando el hecho de que en la mecánica cuántica la cantidad fundamental es la amplitud $\psi(x)$, no la densidad $\rho(x)$. En efecto, la densidad de probabilidad $\rho = |\psi|^2$ contiene *menos* información que $\psi(x)$, pues $\rho(x)$ es independiente de la fase de ψ, que es precisamente la que porta la información sobre el flujo de las partículas, como vimos en el capítulo 5. Por ejemplo, las ecuaciones (5.16*b*) y (5.27) muestran que la velocidad de flujo está determinada directamente por la fase de ψ. Más en general, las dos funciones independientes de que está formada la función de onda (por ejemplo, su magnitud y su fase) quedan determinadas por dos funciones locales independientes que caracterizan al ensemble (por ejemplo, la densidad de partículas y la densidad de flujo). La dificultad con la fórmula (8.2) es que en ella se ha perdido toda la información referente al flujo de las partículas y con ello se ha perdido también la posibilidad de calcular valores medios de variables dinámicas que dependan de p.

La vía de solución podemos encontrarla analizando un ejemplo simple. Supóngase que deseamos calcular el momento medio asociado al flujo de partículas. A partir de la ecuación (5.16*a*) obtenemos que la densidad del momento asociado a este flujo es

$$m\mathbf{v}\rho = -\tfrac{1}{2}i\hbar(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \hbar\rho\nabla S.$$

Por consiguiente, el valor medio del momento sobre todo el ensemble es

$$\overline{\mathbf{p}} = \int m\mathbf{v}(x)\rho(x)\,dx = -\tfrac{1}{2}i\hbar\int(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)\,dx.$$

Considerando sistemas acotados para los cuales $\psi(\pm\infty) = 0$, una integración por partes da $\int \psi\nabla\psi^*\,dx = -\int \psi^*\nabla\psi\,dx$, por lo que obtenemos finalmente

$$\overline{\mathbf{p}} = -i\hbar\int \psi^*\nabla\psi\,dx.$$

Este resultado es muy importante, y debemos recapitular sobre su origen. Al derivar la función de onda $\psi = Re^{iS}$ con $R = \sqrt{\rho}$, aparece un término proporcional a ∇S que es proporcional a la velocidad local de flujo, $\mathbf{v}(x) = (\hbar/m)\,\nabla S$ (véase la ecuación (5.16*b*)). La combinación $\frac{i}{2}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$ resulta así proporcional a

[1] El tema de la densidad cuántica en el espacio fase es un problema muy complejo, y en este texto sólo se le tocará de manera circunstancial, como, por ejemplo, en los problemas ilustrativos del capítulo 21, en especial el 21.9. El punto está en que, cualquiera que sea la función que se trate de utilizar como equivalente a una densidad en el espacio fase, su uso introduce necesariamente elementos que no son parte integral de la mecánica cuántica usual (como lo muestran el capítulo 21 y las reglas de correspondencia ahí estudiadas) y, por lo tanto, describen *otra* teoría. Diferentes reglas de correspondencia conducen a diferentes propiedades estadísticas, por lo que el problema queda indeterminado. Por otro lado, también puede demostrarse que no existe ninguna expresión bilineal en las funciones de onda (como lo es, por ejemplo, la función de Wigner estudiada en el capítulo 21), capaz de proporcionar una densidad en el espacio fase que sea positiva y definida en *todo* el espacio y, por lo tanto, que pueda interpretarse legítimamente como una (densidad de) probabilidad.

$\mathbf{v}(x)\rho(x)$ y su integral, al momento promediado sobre el ensemble con densidad $\rho(x)$. En otras palabras, hemos encontrado una forma práctica de usar la información sobre el flujo de partículas contenida en la fase S de la función de onda para determinar el valor medio del momento, la que se sintetiza en las igualdades

$$\overline{\mathbf{p}} = m\overline{\mathbf{v}(x)} = \hbar\overline{\nabla S(x)} = \hbar \int \rho \nabla S \, dx = -i\hbar \int \psi^* \nabla \psi \, dx.$$

En términos más generales, lo que acabamos de hacer es realizar primero una serie de operaciones matemáticas sobre la función de onda para extraer de ella la información requerida sobre el flujo local de partículas y, una vez obtenida $\mathbf{v}(x)$, calcular su valor medio *como función de* x en la forma usual (ecuación (8.2)). Si expresamos esto en términos operativos y sintéticos, podemos decir que para calcular $\overline{\mathbf{p}}$ basta hacer la sustitución

$$\psi^* \mathbf{p}(x) \psi \rightarrow -i\hbar \psi^* \nabla \psi.$$

En esta forma hemos efectivamente sustituido el momento local $\mathbf{p}(x)$ asociado al flujo por un *operador de momento,* es decir, por una receta que nos permite evaluar en forma simple el valor medio $\overline{\mathbf{p}}$, conocida la función de onda.[2]

El cálculo anterior contiene la idea medular a la que deseábamos llegar. La introducción de operadores como representativos de las variables dinámicas que dependen del momento nos permite calcular su valor medio, aprovechando el hecho de que contamos con información suplementaria sobre el movimiento, contenida en la fase de la función de onda, pero no en la densidad de probabilidad $\rho(x)$. Este método permite realizar cálculos muy simples, que sin él serían excesivamente complicados. Para asentar mejor las ideas conviene revisar nuestro procedimiento, pero viéndolo desde un ángulo ligeramente diferente. Para subsanar parcialmente la falta de información sobre el movimiento de las partículas de que adolece la densidad $\rho(x)$ definida en el espacio de configuración (y no en el espacio fase como lo hace la mecánica estadística), se recurre al expediente de representar las variables dinámicas como operadores que actúan sólo sobre *uno* de los factores de $\rho(x) = \psi^*\psi$; de esta manera se aprovecha la información sobre el movimiento contenida en la fase S de $\psi(x) = R \exp iS$.

En esta forma vemos cómo el uso de amplitudes complejas en el espacio de configuración para describir el comportamiento estadístico del sistema cuántico es *en cierta medida* —pero no completamente— equivalente a la descripción estadística del mismo sistema en términos de una función de distribución real en el espacio fase. Que no hay equivalencia total lo podemos ver de manera simple notando que, por ejemplo, con los elementos dados no podemos construir una distribución conjunta en el espacio fase.

Lo que se ha logrado con el formalismo propuesto puede sintetizarse con el siguiente esquema. El valor esperado de una variable dinámica $A(x)$ que depende sólo de x es

$$\overline{A(x)} = \int A(x)\rho(x) \, dx = \int A\psi^*\psi \, dx = \int \psi^* A \psi \, dx.$$

[2] En la sección 9.6 se determina el significado geométrico de este operador.

A su vez, el valor medio del momento quedó expresado como

$$\bar{\mathbf{p}} = \int \psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi \, dx,$$

en donde hemos puesto $\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla$. Escritos de esta manera, ambos resultados se pueden tomar como casos particulares de una definición general, que tiene la forma $\overline{A} = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx$, en donde $\hat{A}$ es una expresión u operador apropiado para cada caso. Para aplicar esta definición hemos tenido que construir un *operador de momento* $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, que es la cantidad que deberá ponerse en "*sandwich*" entre las dos funciones de onda para determinar el valor esperado. Por lo contrario, para el caso de la función $A(x)$ de las coordenadas de posición se tiene simplemente que $\hat{A} = A(x)$. Concluimos que con este formalismo para calcular el valor medio de una variable dinámica, ésta coincide con la propia función si depende sólo de x (por ejemplo, $A(x)$ en la ecuación (8.2)), pero será en general un operador más complicado (por ejemplo, de derivación para el momento) si depende del momento.

También está claro que si en la ecuación (8.2) entendemos A como un operador, entonces el resultado de la integración depende críticamente del orden en que escribimos las cosas. Supóngase por ejemplo que A queda representada por el operador de derivación respecto de x, $A = \partial/\partial x$; como $\rho = |\psi|^2$, podemos escribir la ecuación (8.2) en cuatro formas diferentes:

$$\overline{A} = \int \psi^* \psi \frac{\partial}{\partial x} \, dx, \qquad \int \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \psi \, dx, \qquad \int \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \, dx, \qquad \int \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \, dx.$$

De estas expresiones, la primera carece de sentido y la podemos desechar de inmediato; la segunda evalúa evidentemente a cero para funciones de cuadrado integrable,

$$\int \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \psi \, dx = |\psi^* \psi|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Más adelante tendremos argumentos adicionales para mostrar que en general esta definición no es admisible, por lo que también habremos de descartarla. Quedan las dos últimas; es fácil convencerse de que ambas expresiones son esencialmente equivalentes, pues, como hemos visto, en el caso de sistemas acotados (descritos por funciones de onda de cuadrado integrable) se cumple que

$$\int \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \, dx = -\int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx.$$

Por lo tanto, debemos adoptar una de estas expresiones como la *definición* del valor medio de una variable dinámica en mecánica cuántica. Es importante tener presente que esta equivalencia se da *sólo* para funciones ψ^* y ψ tales que $\psi^* \psi|_{-\infty}^{+\infty} = 0$; como en mecánica cuántica se utilizan funciones de cuadrado integrable, esta condición se cumple en ella de manera natural, pero resulta indispensable para garantizar la hermiticidad de los operadores diferenciales, es decir, que cumplan la propiedad (8.19), como veremos más adelante.

En concreto, para el cálculo en general de los valores esperados representaremos a una variable dinámica $A = A(x, p; t)$ con un operador apropiado, que denotamos

como $\hat{A}$. El valor esperado de A, calculado sobre el ensemble con densidad de probabilidad $\rho(x) = \psi^*\psi$, se define como

$$\overline{A} \equiv \int \psi^* \hat{A} \psi \, dx, \tag{8.3}$$

en donde $\hat{A}$ actúa sobre la función que está a su derecha.

Cuando A es una función sólo de x y t, la definición (8.3) se reduce a la ecuación (8.2), pero la generaliza en el resto de los casos. Al valor medio de A dado por la ecuación (8.3) lo llamaremos también *valor esperado* de A y lo denotaremos indistintamente como $\langle \hat{A} \rangle$ o $\overline{A}$.

8.2. Representación de los operadores fundamentales

Nuestra tarea consiste ahora en convencernos de la utilidad del formalismo que se acaba de proponer; para ello se habrá de demostrar que es posible construir los operadores asociados a las variables dinámicas más importantes, de tal manera que se realice la idea propuesta en forma simple y consistente. Para ello partimos de la ecuación estacionaria de Schrödinger

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V(x)\psi,$$

la que, al multiplicar por la izquierda por ψ^* e integrar, da

$$\int \psi^* E \psi \, dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \psi^* \nabla^2 \psi \, dx + \int \psi^* V \psi \, dx. \tag{8.4}$$

Interpretamos cada término de esta expresión con la ayuda de la ecuación (8.3). El lado izquierdo es el valor medio de la energía,

$$\langle E \rangle = \int E \psi^* \psi \, dx = \int E \rho \, dx,$$

pero también es la energía E, pues

$$\int E \rho \, dx = E \int \rho \, dx = E.$$

Estos resultados son consistentes con la noción (que discutiremos con detalle más adelante) de que en un eigenestado de la ecuación de Schrödinger cada partícula del ensemble tiene la misma energía E, por lo que el promedio de E sobre el ensemble coincide con la propia energía E:

$$\langle E \rangle = E.$$

El segundo miembro del lado derecho de la expresión (8.4) es el promedio de la energía potencial (con $\hat{V}(x) = V(x)$):

$$\langle V \rangle = \int \psi^* V \psi \, dx = \int V \rho \, dx.$$

Al sustituir, vemos que podemos escribir

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^*\nabla^2\psi\, dx = \langle E\rangle - \langle V\rangle = \langle E - V\rangle,$$

expresión que dice que la cantidad

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^*\nabla^2\psi\, dx$$

es igual al valor medio de la diferencia entre la energía total y la energía potencial, lo que sugiere que podemos interpretar como el promedio de la energía cinética T:

$$\langle T\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\int \psi^*\nabla^2\psi\, dx. \tag{8.5}$$

Si comparamos esta expresión con la ecuación (8.3) (y recordamos que $\langle T\rangle \equiv \overline{T}$), vemos que el valor medio de la energía cinética puede obtenerse calculando el valor esperado del operador $\hat{T}$, donde

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2. \tag{8.6}$$

Por esta razón, al operador $\hat{T}$ se le llama *operador de energía cinética*. Podemos escribir ahora la expresión (8.4) en la forma

$$\langle \hat{E}\rangle = \langle \hat{T}\rangle + \langle \hat{V}\rangle = \langle \hat{T} + \hat{V}\rangle. \tag{8.7}$$

Como la suma $\hat{T} + \hat{V}$ es el hamiltoniano del sistema (cuando se expresa en términos de las variables x y p), el operador $\hat{H}$ dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V} \tag{8.8}$$

representa el *operador hamiltoniano* o, simplemente, el *hamiltoniano* del sistema. En términos de este operador, la ecuación estacionaria de Schrödinger toma la forma, por demás sugerente, de

$$E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x)\right)\psi = \hat{H}\psi. \tag{8.9}$$

Ésta no sólo es una forma compacta de escribir la ecuación de Schrödinger, sino *una generalización de ella,* toda vez que el hamiltoniano en la última igualdad puede tomar cualquier forma, con la única restricción de ser independiente del tiempo.

Para generalizar los resultados anteriores al caso dependiente del tiempo partimos de la ecuación completa de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = \hat{H}\psi, \tag{8.10}$$

en donde hemos introducido la definición (8.8) del hamiltoniano. Al multiplicar por ψ^* e integrando obtenemos

$$i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t}\psi \, dx = \langle \hat{H} \rangle.$$

Como en general podemos identificar el valor esperado del hamiltoniano con la energía media del sistema (véase la ecuación (8.7)), podemos escribir

$$\langle E \rangle = i\hbar \int \psi^* \frac{\partial}{\partial t}\psi \, dx;$$

y al comparar con la ecuación (8.3) este resultado nos permite identificar el *operador de energía:*

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \tag{8.11}$$

Podemos verificar la consistencia de esta definición con los resultados anteriores aplicándola al caso estacionario, con $\psi = \varphi(x)e^{Et/i\hbar}$. Resulta

$$\hat{E}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar \frac{E}{i\hbar}\psi,$$

es decir, obtenemos una ecuación de valores propios,

$$\hat{E}\psi = E\psi, \tag{8.12}$$

de la que se sigue inmediatamente que el valor esperado del operador $\hat{E}$ es la energía E, como corresponde al caso estacionario:

$$\langle \hat{E} \rangle = \int \psi^* \hat{E}\psi \, dx = \int E\psi^*\psi \, dx = E.$$

Los resultados anteriores nos permiten escribir la ecuación de Schrödinger en la forma general

$$\hat{E}\psi = \hat{H}\psi, \tag{8.13}$$

en donde los operadores de energía $\hat{E}$ y el hamiltoniano $\hat{H}$ están dados por las ecuaciones (8.11) y (8.8), respectivamente, y se han definido en tal forma que sus valores esperados, calculados con la fórmula (8.3), correspondan a los valores medios de la energía total y de la suma de la energía cinética y potencial, respectivamente. Así, la ecuación de Schrödinger podemos interpretarla como la equivalencia en todo momento de la acción de estos operadores sobre las correspondientes funciones de onda de Schrödinger.

Usaremos los resultados anteriores para redescubrir el operador de momento. Puesto que $\hat{T}$ es un operador, $p^2/2m$ también lo es; como en la teoría no relativista la masa se puede tratar como una constante, asociamos a ella un número,[3] por lo que p^2 y, en consecuencia, p resultan operadores. Escribimos entonces

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}. \tag{8.14}$$

[3] En una terminología común en la teoría cuántica, introducida por Dirac, a las cantidades como m, e, el tiempo, una longitud, etc. que no son operadores se les llama *números c* (por ser clásicos), mientras que a las que se les asocian operadores se les llama *números q*.

Si introducimos aquí la forma explícita de $\hat{T}$ dada por la ecuación (8.6), obtenemos

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2,$$

es decir,

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2\nabla^2,$$

y "al extraer la raíz cuadrada" de esta igualdad entre operadores queda

$$\hat{\mathbf{p}} = \pm i\hbar\nabla. \tag{8.15}$$

Para determinar el signo que debemos tomar procedemos como sigue. La ecuación de eigenvalores (8.12) se satisface, como hemos visto, cuando ψ es un eigenestado del hamiltoniano, o sea, cuando cada miembro del ensemble posee la misma energía E; aplicaremos un criterio similar a los eigenestados del momento. La onda plana

$$\varphi_p = Ae^{ipx/\hbar}$$

representa un ensemble de partículas libres, todas con momento p, por lo que debe satisfacerse una ecuación de eigenvalores,

$$\hat{p}\varphi_p = p\varphi_p, \tag{8.16a}$$

en donde $\hat{p}$ es el operador de momento, que deberá estar dado por una de las dos posibles expresiones (8.15). Supongamos primero que el signo + es el correcto, es decir, que $\hat{\mathbf{p}} = i\hbar\nabla$; operando sobre la onda plana obtenemos en el caso unidimensional

$$\hat{p}\varphi_p = i\hbar\frac{\partial\varphi_p}{\partial x} = i\hbar A\frac{\partial}{\partial x}e^{-px/i\hbar} = -p\varphi_p,$$

resultado que contradice la ecuación (8.16a). Cambiamos entonces el signo y adoptamos la definición

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{8.16b}$$

Al realizar las mismas operaciones con la onda plana queda en claro que (8.16b) reproduce (8.16a), con lo que recuperamos el resultado que obtuvimos al calcular $\langle\mathbf{p}\rangle = \langle m\mathbf{v}\rangle$. Debe observarse que al escribir la ecuación (8.14) *supusimos* que

$$\hat{p^2} = (\hat{p})^2. \tag{8.17}$$

Esta igualdad es un *postulado* que, aunque natural en el lenguaje de operadores, tiene sin embargo consecuencias que no pueden subestimarse, como se verá más adelante.

8.3. Teoría elemental y representación matricial de operadores

En el cuadro 8.1 enlistamos los operadores hasta aquí construidos. Vemos que hay operadores como el de posición o el de energía potencial que implican sólo la operación de multiplicación, mientras que otros, como el de momento o el

CUADRO 8.1. *Operadores elementales*

Posición	$\hat{x} = x$
Momento	$\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$
Energía	$\hat{E} = i\hbar\partial/\partial t$
Energía potencial	$\hat{V} = V(x)$
Energía cinética	$\hat{T} = (-\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$
Hamiltoniano	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

hamiltoniano, contienen recetas más complicadas, como tomar derivadas de todo lo que está a su derecha, etcétera.[4] Al observar los operadores del cuadro queda en claro que todos ellos son lineales, es decir, satisfacen la condición

$$\hat{F}(a\psi_1 + b\psi_2) = a\hat{F}\psi_1 + b\hat{F}\psi_2, \tag{8.18a}$$

en donde a y b son constantes arbitrarias. En la mecánica cuántica se usan sólo operadores lineales, pues en esta forma es posible garantizar la validez general del principio de superposición, que está en la base misma de la teoría cuántica, como se mostró desde el capítulo 2. Los operadores lineales pueden sumarse y multiplicarse por números (reales o complejos):

$$\left(a\hat{F} + b\hat{G}\right)\psi = a\left(\hat{F}\psi\right) + b\left(\hat{G}\psi\right) = a\hat{F}\psi + b\hat{G}\psi;$$

y multiplicarse entre sí (aplicarse sucesivamente):

$$\hat{F}\left(\hat{G}\psi\right) = \left(\hat{F}\hat{G}\right)\psi \equiv \hat{F}\hat{G}\psi. \tag{8.18b}$$

Vemos que la multiplicación de operadores es asociativa, $\hat{F}(\hat{G}\hat{K}) = (\hat{F}\hat{G})\hat{K} \equiv \hat{F}\hat{G}\hat{K}$. Nótese que es necesario respetar escrupulosamente el orden de los factores.

En general (aunque no necesariamente), las variables dinámicas fundamentales se definen en tal forma que sus valores medios son reales, y resulta conveniente representarlas con operadores lineales que tienen valores esperados reales. En caso de que se requiera introducir cantidades complejas, ello siempre puede hacerse en términos de las componentes reales, por lo que esta restricción no reduce la generalidad de la teoría. Vamos a investigar qué implica esta condición sobre

[4] Obsérvese que en lo que hemos hecho hasta aquí hay una clara asimetría en el tratamiento de las variables x y p, que conduce a que $\hat{x} = x$ pero $\hat{p} = -i\hbar\partial/\partial x$, y cuyo origen se puede rastrear hasta la propia ecuación de Schrödinger, que determina la amplitud de probabilidad en el espacio de configuración, pero no en el espacio momental. Compárese esto con lo que se hace en mecánica estadística, en que se maneja la probabilidad $f(x, p)$, donde ambos juegos de variables participan de manera similar. Más adelante construiremos una formulación de la teoría libre de esta asimetría y descubriremos que esta última se debe a que desde un principio adoptamos una representación particular, en el espacio de configuración.

los operadores que representan las correspondientes variables dinámicas. Sea $\hat{F}$ un operador; la condición de que su valor esperado sea real implica que

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi \, dx = \langle \hat{F} \rangle^* = \int \psi \hat{F}^* \psi^* \, dx.$$

Usamos ahora la siguiente definición: si $\hat{F}$ es un operador lineal tal que si ψ y φ son funciones de cuadrado integrable se cumple que

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi \, dx = \int \varphi \hat{F}^* \psi^* \, dx, \tag{8.19}$$

entonces $\hat{F}$ es *hermitiano* (o hermítico o autoadjunto).[5] Si ponemos $\varphi = \psi$, la igualdad (8.19) se reduce a la anterior, lo que demuestra que si un operador es hermitiano sus valores esperados son reales. Por esta razón, en mecánica cuántica las variables dinámicas son representadas mediante operadores lineales hermitianos, es decir, operadores que cumplen las condiciones (8.18) y (8.19).[6] Como normalmente éste será el caso, con frecuencia se dará por sobrentendido y se omitirá la referencia a ello. El lector debe verificar que todos los operadores incluidos en el cuadro anterior son hermitianos.

Estableceremos ahora algunas propiedades fundamentales de los operadores hermitianos. En primer lugar, demostraremos que los eigenvalores de un operador hermitiano son reales. Para ello, basta multiplicar la ecuación de eigenvalores

$$\hat{F}\psi = f\psi \tag{8.20a}$$

por ψ^* por la izquierda e integrar, para obtener (ψ se considera normalizada a la unidad),

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi \, dx = f \int \psi^* \psi \, dx = f.$$

[5] La definición de hermiticidad, ecuación (8.19), requiere que se cumplan ciertas condiciones en la frontera sobre $\varphi(x)$ y $\psi(x)$. Por ejemplo, y como hemos visto, una integración por partes nos permite obtener en el caso del operador de momento

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \varphi \, dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \frac{\partial \varphi}{\partial x} \, dx &= -i\hbar \left[\psi^* \varphi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \varphi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \, dx \right] \\ &= -i\hbar \psi^* \varphi|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \varphi p_x^* \psi^* \, dx.\end{aligned}$$

Por lo tanto, el operador $\hat{p}_x$ es hermitiano en este caso sólo si las funciones $\psi^*(x)$ y $\varphi(x)$ cumplen con la condición de frontera $\psi^*\varphi|_\infty = \psi^*\varphi|_{-\infty}$; esto se cumple en particular con funciones de cuadrado integrable, para las que $\varphi(\pm\infty) = 0, \psi(\pm\infty) = 0$. Nótese que también se cumple para las soluciones de partícula libre de Born, con las integrales evaluadas entre 0 y L y no entre $+\infty$ y $-\infty$, debido a la condición de periodicidad. Para operadores más complicados (por ejemplo, el hamiltoniano) pueden requerirse juegos más amplios de condiciones de frontera. En general, para los operadores usados en la mecánica cuántica, las propiedades de frontera requeridas se cumplen con las funciones de cuadrado integrable, es decir, con las amplitudes de probabilidad. Nótese asimismo que la ecuación (8.19) puede escribirse en varias formas alternativas, como por ejemplo:

$$\int \psi^* \hat{F} \varphi \, dx = \int (\hat{F}\psi)^* \varphi \, dx, \qquad \left(\psi, \hat{F}\varphi\right) = \left(\hat{F}\psi, \varphi\right), \quad \text{etcétera.}$$

[6] También llegan a utilizarse en mecánica cuántica operadores que no son hermitianos; por ejemplo, en el capítulo 11 presentaremos algunos que resultarán muy importantes.

Como $\langle \hat{F} \rangle$ es real, se sigue que el eigenvalor f también lo es, que es lo que se deseaba demostrar. Ahora podemos reformular el resultado anterior y decir que la restricción usual en mecánica cuántica a operadores hermitianos conduce a valores reales tanto de los valores esperados como de los valores propios de las variables dinámicas en cuestión.

Una propiedad muy importante de las eigenfunciones de un operador hermitiano que corresponden a diferentes eigenvalores, es que son ortogonales. En efecto, considerando dos eigenestados m, n de un operador genérico $\hat{F}$, podemos escribir la pareja de ecuaciones

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n, \quad \hat{F}^*\psi_m^* = f_m\psi_m^*. \tag{8.20b}$$

De aquí se sigue que

$$\int \psi_m^* \hat{F}\psi_n \, dx = f_n \int \psi_m^*\psi_n \, dx,$$

y que, por ser $\hat{F}$ hermitiano,

$$\int \psi_m^* \hat{F}\psi_n \, dx = \int \psi_n \hat{F}^*\psi_m^* \, dx = f_m \int \psi_m^*\psi_n \, dx.$$

Al tomar la diferencia de las dos últimas expresiones se obtiene

$$(f_n - f_m) \int \psi_m^*\psi_n \, dx = 0.$$

La solución de esta ecuación es precisamente la condición de ortogonalidad (véanse las ecuaciones (3.13) a (3.16)):

$$\int \psi_m^*\psi_n \, dx = \alpha_n \delta_{mn}. \tag{8.20c}$$

La constante α_n puede elegirse para normalizar la base, y usualmente se toma $\alpha_n = 1$.

Vemos que los resultados de la sección 3.3 no son sino el caso particular de este teorema aplicado a las eigenfunciones del operador hamiltoniano (que es hermitiano). Esto significa que las consideraciones que se hicieron allá respecto de las eigenfunciones de Schrödinger son directamente aplicables a *cualquier* operador hermitiano. En particular, podemos usar el conjunto de eigenfunciones de cualquier operador hermitiano (conjunto que es completo y constituye, por ello, una base) para hacer desarrollos (que son únicos) del tipo Fourier estudiado en la sección 3.3. En concreto, si $f(x)$ es una función suficientemente continua y de cuadrado integrable y $\{\psi_n(x)\}$ es el conjunto de funciones propias de un operador hermitiano, podemos escribir (véanse las ecuaciones (3.17) y (3.18)):

$$f(x) = \sum_n c_n\psi_n(x), \quad \text{con} \quad c_n = \int \psi_n^*(x) f(x) \, dx. \tag{8.20d}$$

La diferencia con las ecuaciones del capítulo 3 es que ahora las $\psi_n(x)$ son eigenfunciones de *cualquier* operador hermitiano. Esto constituye una generalización muy importante del teorema.

Hasta el momento hemos centrado nuestra atención en los estados propios de la ecuación estacionaria de Schrödinger, es decir, del operador hamiltoniano. Pero vemos ahora que las posibilidades son mucho más amplias, pues podemos *preparar* en principio un sistema físico para que se encuentre en un eigenestado de algún operador seleccionado $\hat{F}$. En mecánica cuántica esta preparación se interpreta diciendo que se trata de asegurar que cada miembro del ensemble considerado posea el mismo valor que la variable dinámica F; en este caso, la función de onda satisface la correspondiente ecuación de valores propios (8.20a). Como esto lo podemos hacer en principio con cada operador de la mecánica cuántica, vemos que existe una ecuación de eigenvalores para cada variable dinámica cuántica.[7] Que el sistema se encuentre o no en un eigenestado de un operador dado, queda determinado por la forma en que se le prepara y el experimentador puede decidirlo parcialmente. Más adelante ampliaremos considerablemente este tema, pero los resultados anteriores hacen resaltar ya la importancia que adquieren las ecuaciones de valores propios en la teoría cuántica.

Como una aplicación sencilla pero importante del teorema (8.20d) vamos a dar a la ecuación (8.3) un contenido más intuitivo. Sea $\hat{F}$ el operador de interés; usando (8.3) escribimos su valor esperado como $\langle\hat{F}\rangle = \int \psi^* \hat{F}\psi \, dx$. Además, desarrollamos la función de onda en términos de la base ortonormal $\{\varphi_n\}$ en la forma

$$\psi = \sum_n a_n \varphi_n, \tag{8.20e}$$

donde las φ_n son las eigenfunciones del *mismo* operador $\hat{F}$, es decir, se cumple la ecuación de valores propios

$$\hat{F}\varphi_n = f_n \varphi_n. \tag{8.20f}$$

El coeficiente $a_n = (\varphi_n, \psi)$ es la amplitud con que el estado φ_n contribuye a ψ.[8] Al sustituir obtenemos

$$\begin{aligned}\langle\hat{F}\rangle &= \int \psi^* \hat{F}\psi \, dx = \int dx \sum_n a_n^* \varphi_n^* \hat{F} \sum_m a_m \varphi_m = \sum_{n,m} a_n^* a_m \int \varphi_n^* \hat{F}\varphi_m \, dx \\ &= \sum_{n,m} a_n^* a_m f_m \int \varphi_n^* \varphi_m \, dx = \sum_{n,m} a_n^* a_m f_m \delta_{nm},\end{aligned}$$

es decir,

$$\langle\hat{F}\rangle = \sum_n |a_n|^2 f_n. \tag{8.20g}$$

Este resultado dice que el valor esperado $\langle\hat{F}\rangle$ es igual al promedio de los eigenvalores de $\hat{F}$, tomando cada uno con peso $|a_n|^2$. Si recordamos que $|a_n|^2$ es la probabilidad con que el estado φ_n contribuye al estado ψ, vemos que (8.20g) asigna a los

[7] En mecánica cuántica se utiliza el término *observable* para designar a *todo* operador hermitiano que posee un conjunto completo de eigenfunciones. Se habla, por lo tanto, de observables para referirse a los operadores que representan a las variables dinámicas. Como desafortunadamente esta terminología contribuye a introducir de manera espontánea elementos interpretativos ajenos a la teoría en la forma que se expone aquí, para evitar posibles confusiones usaremos de manera muy restringida esta expresión.

[8] Véase el análisis que sigue a la ecuación (3.21).

eigenvalores f_n del operador $\hat{F}$ el sentido de *valor de la variable dinámica F en el estado* φ_n, tal y como se propuso antes. Más adelante encontraremos elementos adicionales que refuerzan esta importante interpretación.

Supongamos ahora que el sistema ha sido preparado de tal manera que se encuentra en el eigenestado φ_p de $\hat{F}$, con valor propio f_p, $\hat{F}\varphi_p = f_p\varphi_p$; esto significa que $\psi = \varphi_p$ y, por lo tanto, $a_n = 0$ si $n \neq p$ y $a_p = 1$ en (8.20g). Sustituyendo obtenemos

$$\langle \hat{F} \rangle = f_p,$$

que corresponde al resultado obtenido con anterioridad: cuando a un sistema se le prepara como eigenestado de un operador, el valor esperado de la correspondiente variable coincide con el eigenvalor de preparación. La ecuación (8.20g) generaliza este resultado a cualquier estado.

8.3.1. Representación matricial de los operadores y de los estados

Vamos a demostrar que es posible representar los operadores cuánticos como matrices, resultado básico para establecer la equivalencia entre la versión matricial de la mecánica cuántica y la de Schrödinger. Sean ψ_n y φ_n dos funciones, con φ_n miembro de una base $\{\varphi_k\}$, mientras que ψ_n se obtiene por la acción de un operador $\hat{F}$ sobre φ_n, es decir

$$\psi_n = \hat{F}\varphi_n. \tag{8.21}$$

Como cualquier otra función, podemos desarrollar ψ_n en términos de las funciones ortonormales φ_k:

$$\psi_n = \sum_k a_{nk}\varphi_k,$$

en donde a_{nk} son los coeficientes del desarrollo, que determinamos a partir de (8.21), lo que da

$$\int \varphi_m^* \psi_n \, dx = \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_n \, dx = \sum_k a_{nk} \int \varphi_m^* \varphi_k \, dx = \sum_k a_{nk}\delta_{mk} = a_{nm}.$$

La escritura a_{nm} fue meramente convencional, pero a la luz de este resultado vemos que es conveniente cambiar la notación por una más sistemática, y escribir $a_{nm} = F_{mn}$. Se obtiene de esta manera

$$F_{mn} \equiv \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_n \, dx. \tag{8.22a}$$

Los números F_{mn}, que llamaremos *elementos de matriz del operador* $\hat{F}$, definen un arreglo cuadrado (una matriz cuadrada) que nos proporciona una *representación* matricial del operador $\hat{F}$ en la base $\{\varphi_n\}$. La base $\{\varphi_n\}$ está constituida normalmente por el conjunto de funciones propias de algún operador $\hat{Q}$, $\hat{Q}\varphi_n = q_n\varphi_n$. Nos referimos a esto diciendo alternativamente que $\hat{F}$ está en la *representación Q*. Introduciendo (8.22a) en (8.21), obtenemos una versión matricial de esta última expresión:

$$\psi_n = \hat{F}\varphi_n = \sum_k F_{kn}\varphi_k, \tag{8.23}$$

la que adquirirá su pleno sentido más adelante. Nótese que en general n, m son índices que pueden tomar un número infinito de valores, por lo que las matrices cuadradas que representan operadores pueden tener un número infinito de renglones y columnas. Obsérvese asimismo que cada operador puede ser representado por un número ilimitado de matrices diferentes, una por cada operador hermitiano que pueda usarse para construir la base de la representación.

Un resultado particular, pero muy importante de la fórmula (8.22a) se obtiene considerando el caso en que F y Q coinciden, $\hat{F} = \hat{Q}$; se dice entonces que $\hat{F}$ *está en su propia representación*. De la combinación de (8.22a) con la ecuación de eigenvalores para $\hat{Q}$ se sigue que

$$F_{mn} \equiv \int \varphi_m^* \hat{F} \varphi_n \, dx = \int \varphi_m^* \hat{Q} \varphi_n \, dx = q_n \delta_{mn}. \tag{8.22b}$$

Vemos que la matriz que representa a F resulta diagonal, es decir, que *todo operador es diagonal en su propia representación*.

Es fácil verificar que la matriz que representa un operador hermitiano es hermitiana. En efecto, de combinar la definición de operador hermitiano, ecuación (8.19), y la ecuación (8.22a) que da los elementos de matriz del operador, se sigue que

$$F_{mn} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n \, dx = \int \psi_n \hat{F}^* \psi_m^* \, dx = \left(\int \psi_n^* \hat{F} \psi_m \, dx \right)^* = F_{nm}^*,$$

es decir,

$$F_{mn} = F_{nm}^*. \tag{8.24}$$

Este resultado muestra que, en efecto la matriz F cumple con la condición de hermiticidad,

$$F = F^\dagger, \tag{8.25a}$$

en donde $F^\dagger$ representa la matriz adjunta a F, que se define como su traspuesta conjugada,

$$F^\dagger \equiv F^{*T} = F^{T*}. \tag{8.25b}$$

Vemos que la condición de hermiticidad (8.19) es meramente la ecuación (8.24), que a su vez es la definición de matriz hermitiana (8.25a), escrita para los elementos de la matriz.

Vamos a demostrar ahora que con la definición dada de la matriz F asociada al operador $\hat{F}$, las relaciones entre operadores se preservan al transcribirlas en términos de matrices. Para ello partimos de la observación de que el problema se reduce a demostrar la validez de la afirmación para las operaciones de adición y multiplicación de operadores. Pues, por ejemplo, si $\hat{F} = F(\hat{A}, \hat{B})$ es una función de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, basta suponer que F se puede desarrollar en serie de potencias de $\hat{A}$ y $\hat{B}$ (lo que exige usar sólo las operaciones de adición y multiplicación) para demostrar que al pasar a matrices la relación anterior se transforma en $F_{\text{mat}} = F(A_{\text{mat}}, B_{\text{mat}})$, donde A_{mat} es una representación matricial de $\hat{A}$, etc. En lo que se refiere a la adición, la correspondencia

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \rightarrow C_{\text{mat}} = A_{\text{mat}} + B_{\text{mat}}$$

es inmediata a partir de la linealidad de (8.22a):

$$C_{mn} \equiv \int \varphi_m^* \hat{C} \varphi_n \, dx = \int \varphi_m^* \left(\hat{A} + \hat{B} \right) \varphi_n \, dx = A_{mn} + B_{mn}.$$

Puesto que la relación es cierta para cada elemento de matriz, lo es también para las matrices. Para el caso del producto

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \rightarrow C_{\text{mat}} = A_{\text{mat}} B_{\text{mat}},$$

basta mostrar que en cada elemento se cumple que $\left(\hat{C}\right)_{ij} = \left(\hat{A}\hat{B}\right)_{ij}$, y que el producto queda dado por las reglas del álgebra de matrices. Para verificar que éste es el caso nos servimos de (8.23) para escribir

$$\hat{A}\varphi_l = \sum_k A_{kl} \varphi_k, \qquad \hat{B}\varphi_j = \sum_l B_{lj} \varphi_l,$$

en donde A_{ij} y B_{ij} son los elementos de las matrices que representan a los operadores A y B, respectivamente. Podemos ahora escribir, usando de nuevo (8.22a):

$$\begin{aligned} (\hat{A}\hat{B})_{ij} = \int \varphi_i^* \hat{A}\hat{B}\varphi_j \, dx = \sum_l B_{lj} \int \varphi_i^* \hat{A}\varphi_l \, dx = \sum_{l,k} B_{lj} A_{kl} \int \varphi_i^* \varphi_k \, dx \\ = \sum_l B_{lj} A_{il} = \sum_l A_{il} B_{lj}, \end{aligned}$$

que es la regla de la multiplicación de matrices, lo que confirma que el producto de dos operadores queda representado por el producto de las correspondientes matrices. Con esto confirmamos la equivalencia en general de las expresiones $\hat{F} = F(\hat{A}, \hat{B})$ y $F_{\text{mat}} = F(A_{\text{mat}}, B_{\text{mat}})$. En otras palabras, la relación $\hat{F} = F(\hat{A}, \hat{B})$ podemos considerarla indistintamente como referida a operadores de Schrödinger o a matrices, según convenga. De hecho, en lo sucesivo usaremos repetidamente este hecho para manipular relaciones entre operadores siguiendo las reglas del álgebra matricial. Por ejemplo, la adjunta del operador $\hat{A}\hat{B}$ es $B^\dagger A^\dagger$, pues la adjunta de un producto de matrices es el producto de sus adjuntas en el orden inverso.

Reconsideremos ahora la expresión más general $\psi = \hat{F}\varphi$, para φ arbitraria. En su transcripción matricial $\hat{F}$ se convierte en una matriz cuadrada y, para que la expresión mantenga su sentido simultáneamente, φ y ψ deberán transformarse también en matrices. De hecho, la pista de cómo debe hacerse la transcripción la da una ecuación anterior,

$$\psi_n = \hat{F}\varphi_n = \sum_k F_{kn} \varphi_k, \tag{8.23}$$

que dice que la componente n de la matriz ψ está dada por la expresión $\sum_k F_{kn}\varphi_k$, que a su vez es la componente n del producto de la matriz cuadrada F por la matriz columna φ cuyos elementos son las φ_n. Esto significa que con la transcripción las funciones de onda se deberán transformar en matrices columna. Para ver cómo sucede esto desarrollamos ψ y φ en una cierta base $\{u_n\}$, lo que fija la representación (la del operador cuyas funciones propias son las u_n):

$$\varphi(x) = \sum_k a_k u_k(x), \qquad \psi(x) = \sum_k b_k u_k(x). \tag{8.26}$$

Los coeficientes del desarrollo son $a_k = (u_k, \varphi) \equiv \tilde{\varphi}_k$ y $b_k = (u_k, \psi) \equiv \tilde{\psi}_k$. ¡Hay que poner mucha atención a la doble notación usada aquí! Las $\tilde{\varphi}_k$ y $\tilde{\psi}_k$ son coeficientes numéricos, mientras que en la ecuación (8.23) φ_k y ψ_k son funciones de x; para evitar confusiones, hemos distinguido a los primeros con una tilde. Ahora podemos escribir, usando (8.23):

$$\psi = \sum_l b_l u_l = \hat{F}\varphi = \sum_k a_k \hat{F} u_k = \sum_k a_k \sum_l F_{lk} u_l,$$

es decir,

$$\sum_l \left(b_l - \sum_k a_k F_{lk} \right) u_l = 0.$$

Puesto que las u_l son linealmente independientes, la igualdad se puede cumplir si y sólo si:[9]

$$b_l = \sum_k F_{lk} a_k, \tag{8.27a}$$

o, con la notación alterna:

$$\tilde{\psi}_l = \sum_k F_{lk} \tilde{\varphi}_k. \tag{8.27b}$$

Esta ecuación se reescribe de manera condensada como la expresión matricial

$$b = Fa, \tag{8.28a}$$

o alternativamente

$$\tilde{\psi} = F\tilde{\varphi}, \tag{8.28b}$$

en donde a y b (o $\tilde{\varphi}$ y $\tilde{\psi}$) son matrices columna con elementos a_i y b_i, respectivamente (o $\tilde{\varphi}_i$ y $\tilde{\psi}_i$). La matriz columna a es la representación matricial de la función de onda φ, y b es la representación matricial de la función de onda ψ, $\varphi \to a$, $\psi \to b$, en la representación usada, con

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \end{pmatrix}. \tag{8.29a}$$

Como antes, F es una matriz cuadrada con elementos F_{ij}. La ecuación $b = Fa$ es la versión matricial de la ecuación inicial $\psi = \hat{F}\varphi$, como se sigue al considerar (8.28) término a término usando (8.27). El argumento es aún más claro con la notación $a_k = \tilde{\varphi}_k$, $b_k = \tilde{\psi}_k$, pues con ella (8.27) se transforma en $\tilde{\psi}_l = \sum_k F_{lk}\tilde{\varphi}_k$. Ambas descripciones dicen lo mismo, pero una emplea un lenguaje diferencial en el espacio de configuración, y la otra lo hace en términos puramente algebraicos.

Podemos considerar la matriz columna a como un *vector* con componentes a_i en la representación que se está usando, cuyo número de dimensiones (en general

[9] Para verificar esto basta multiplicar la expresión anterior por $u_m^*(x)$ e integrar sobre x, tomando en cuenta la ortogonalidad de la base.

infinito) es igual al número de componentes a_i (contando las nulas). Con esta interpretación las fórmulas

$$\varphi = \sum a_k u_k, \quad a_k = \int u_k^* \varphi \, dx = (u_k, \varphi)$$

indican que las u_k desempeñan el papel de vectores unitarios (ortogonales) en este espacio, tal y como ya habíamos observado con anterioridad (sección 3.3).

El vector que en un caso, antes, llamamos $\varphi(x)$ y $a = \{a_k\}$, en el otro, tiene componentes $a_k = \tilde{\varphi}_k = \int u_k^* \varphi \, dx = (u_k, \varphi)$, iguales a la proyección del vector φ en la dirección k. En consecuencia expresiones como $\int \psi^* \varphi \, dx$ o, equivalentemente, $\sum_k b_k^* a_k = \sum_k \tilde{\psi}_k^* \tilde{\varphi}_k$, pueden entenderse como el producto escalar de los vectores (complejos) $\tilde{\psi}$ y $\tilde{\varphi}$ (o b y a). Para comprobar la equivalencia de estas expresiones basta usar las ecuaciones (8.26), de las que se sigue que

$$(\psi, \varphi) = \int \psi^* \varphi \, dx = \sum_{k,l} \int b_k^* \varphi_k^* a_l \varphi_l \; dx = \sum_{k,l} b_k^* a_l \delta_{kl} = \sum_k b_k^* a_k = \hat{b}^\dagger \hat{a}, \quad (8.29b)$$

que no es sino el teorema de desarrollo, la ecuación (3.19c).

Al espacio vectorial lineal normado, generado por un conjunto completo de vectores complejos ortonormales como $\{u_k\}$, $\{\varphi_k\}$ o $\{\mathsf{a}_k\}$ (véase la ecuación (8.29c)) con el producto interno antes definido, se le conoce como *espacio de Hilbert*.[10] Las $\{\varphi_k\}$ pueden *en particular* coincidir con el conjunto de eigenfunciones de algún operador hermitiano de interés (como el hamiltoniano, por ejemplo), pues entonces ellas son ortonormales. El espacio de Hilbert construido con los eigenestados de un sistema cuántico es lo que se llama *espacio de estados del sistema*. Los operadores actúan en este espacio, transformando un vector en otro; es decir, representan un mapeo de este espacio sobre sí mismo. De lo dicho antes se sigue que es posible construir diferentes representaciones de este espacio, utilizando para ello diferentes operadores para definir la base. Un ejemplo simple nos servirá para ilustrar y afianzar mejor estas importantes nociones.

En una representación matricial podemos usar como base el siguiente conjunto de vectores columna a_k, cada uno con componente sólo en la dirección k:

$$\mathsf{a}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad \mathsf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad \mathsf{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \text{etc.} \qquad (8.29c)$$

Es muy importante notar que para construir productos escalares no bastan estos vectores, sino que es necesario introducir el conjunto de vectores duales a los anteriores, definidos como las correspondientes matrices adjuntas (matrices hilera), de tal manera que se tiene

$$\mathsf{a}_1^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \end{pmatrix}, \qquad \mathsf{a}_2^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \end{pmatrix}, \qquad \text{etc.} \qquad (8.29d)$$

[10] En la sección 10.7 se hace un análisis más detallado de la noción de espacio de Hilbert.

Este conjunto de vectores $\{\mathtt{a}_k^\dagger\}$ representa una base en el espacio dual del espacio generado por los vectores columna $\{\mathtt{a}_k\}$. Ahora podemos construir vectores columna y sus correspondientes adjuntos como sigue (suprimiremos en adelante la tilde para ajustarnos a la notación convencional):

$$\varphi = \sum \varphi_k \mathtt{a}_k = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \varphi_4 \\ \vdots \end{pmatrix}, \qquad \varphi^\dagger = \sum \varphi_k^* \mathtt{a}_k^\dagger = \begin{pmatrix} \varphi_1^* & \varphi_2^* & \varphi_3^* & \varphi_4^* & \cdots \end{pmatrix}. \tag{8.29e}$$

Ahora podemos definir el producto escalar de dos vectores como el producto de un vector hilera por un vector columna (en *este* orden), es decir, $(\mathtt{b}, \mathtt{a}) = \sum b_k^* a_k$. Con esta definición se sigue de inmediato que los vectores $\{\mathtt{a}_k\}$ satisfacen por construcción la condición de ortonormalidad, $\mathtt{a}_i^\dagger \mathtt{a}_j = \delta_{ij}$. Debe observarse con mucho cuidado que el *orden* de los factores resulta ahora *muy* importante, pues mientras que el producto $b^\dagger a$ es un escalar (un número), el producto $ab^\dagger$ es una matriz cuadrada, es decir, un operador. Para ayudarnos a precisar estas ideas estudiaremos con detalle el caso del espacio de Hilbert bidimensional.

Una base ortonormal en un espacio de Hilbert de dos dimensiones consta sólo de dos vectores (que denotaremos por el momento como φ_+ y φ_-), que pueden tomarse como (véase la ecuación (8.29*c*)):

$$\varphi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \varphi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{8.29f}$$

Un vector general ψ en este espacio tiene la forma (*cf.* la ecuación (8.26)):

$$\psi = c_1\varphi_+ + c_2\varphi_- = c_1\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \tag{8.29g}$$

Dos vectores a y b en este espacio son

$$a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \qquad b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}, \tag{8.29h}$$

y su producto escalar es

$$b^\dagger a = \begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = b_1^* a_1 + b_2^* a_2. \tag{8.29i}$$

El producto de estos mismos vectores en el orden inverso (producto externo) produce un operador

$$ab^\dagger = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_1^* & b_2^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* \end{pmatrix}. \tag{8.29j}$$

La condición de normalización es

$$a^\dagger a = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = a_1^* a_1 + a_2^* a_2 = 1. \tag{8.29k}$$

Al aplicar estos resultados a los vectores de la base se confirma su ortonormalidad. Por ejemplo, $(\varphi_+, \varphi_-) = 1 \times 0 + 0 \times 1 = 0$, etc. Más adelante se estudia con mayor detalle este espacio, de gran importancia en la mecánica cuántica.

Las componentes de un vector de estado, así como las de un operador, dependen de la base usada para hacer la representación y cambian con ella. Pero como las relaciones físicas son independientes de la base que se utilice para expresarlas, los resultados obtenidos con una base serán equivalentes a los obtenidos con cualquiera otra que sea adecuada. Esto es análogo, por ejemplo, a describir una fuerza en términos de sus componentes cartesianas o esféricas; el cambio de base (o de sistema de referencia) afecta la forma explícita de la descripción de la fuerza, pero no la fuerza misma. La posibilidad de pasar de una base a otra para representar los vectores de estado y los operadores, es decir, de pasar de una representación a otra, es la idea en que se basa la *teoría de representaciones* en mecánica cuántica, tema que tendremos oportunidad de tocar posteriormente con más detalle.

Empezamos esta sección trabajando con funciones de onda de Schrödinger en el espacio de configuración y con operadores diferenciales que actúan sobre ellas. Descubrimos luego la posibilidad de describir el comportamiento del sistema cuántico en términos de matrices columna y de matrices cuadradas que actúan sobre las anteriores y encontramos que, con definiciones apropiadas, ambas descripciones son matemáticamente equivalentes, pese a las diferencias de su forma. Ahora podemos intentar ver esta cuestión desde una perspectiva más amplia. Con el cálculo vectorial (y más aún con el tensorial), por ejemplo, aprendemos que es posible estudiar las propiedades de los vectores y las relaciones entre ellos sin necesidad de recurrir a sistemas de referencia específicos. En otros términos, podemos construir la teoría en forma independiente de cualquier sistema de referencia, y reducir con ello las relaciones que ocurren en la teoría a sus elementos intrínsecos, liberándolas de elementos accesorios. Sin embargo, en la construcción que hemos hecho de la teoría cuántica nos hemos atado excesivamente al sistema de referencia, por así decirlo, o sea a una representación (la de coordenadas, por ejemplo). Incluso hemos encontrado la posibilidad de hacer dos descripciones diferentes, una en términos de funciones de onda en el espacio de configuración, y la otra en términos puramente algebraicos.

Ocurre que podríamos intentar representar el vector de estado φ y sus relaciones en abstracto, sin referencia a ninguna representación específica. De lograrlo, las relaciones que se obtuvieran contendrían justamente la información deseada, sin los elementos accesorios que introduciría una representación particular. De ser necesario, siempre podríamos acudir a una representación específica para dar forma concreta a las expresiones. Esta formulación abstracta de la mecánica cuántica fue propuesta por Dirac y ha alcanzado gran importancia, ya que representa la forma general de la teoría, por lo que a continuación haremos una exposición de ella, aunque manteniéndonos en un nivel introductorio, relativamente informal. Para un tratamiento sistemático y riguroso se puede recurrir a cualquier texto avanzado de mecánica cuántica y, muy en particular, al de Dirac.

8.4. Formulación abstracta de la mecánica cuántica y notación de Dirac

Para construir la descripción abstracta de los sistemas cuánticos usaremos como guía lo aprendido hasta el momento. De especial utilidad nos será tener presente la construcción que se acaba de hacer en términos de matrices cuadradas (operadores), matrices columna (vectores de estado) e hilera (los vectores adjuntos de los anteriores), pues ella nos servirá de base para definir los elementos requeridos y las operaciones entre ellos. El formalismo por construir debe contener como elementos fundamentales aquellos que son comunes a *todas* las descripciones: vectores de estado que "viven" (evolucionan) en un espacio de Hilbert,[11] sus adjuntos (que pertenecen a un espacio de Hilbert dual al anterior) y los operadores, que actúan en dicho espacio; además, el formalismo debe ser consistente con las reglas de operación entre matrices. El empleo del formalismo del espacio de Hilbert en la mecánica cuántica fue introducido por von Neumann (1932) en su ya clásico tratado *Fundamentos de la mecánica cuántica* y retomado por Dirac poco después en su no menos clásico texto. En la práctica, los vectores que se usan en la mecánica cuántica están contenidos en un subespacio del espacio de Hilbert, pero eso no será importante para nosotros.[12]

En la notación de Dirac, el vector ψ en un espacio de Hilbert $\mathcal{H}$ se representa con el símbolo $|\psi\rangle$ y se llama vector ψ o *ket* ψ. El vector adjunto $\psi^\dagger$ se representa con el símbolo $\langle\psi|$ y se llama *bra* ψ; por definición $\langle\psi| = (|\psi\rangle)^\dagger = |\psi\rangle^\dagger$, y $\langle\psi|$ pertenece al espacio dual a $\mathcal{H}$. Sabemos que si ψ se representa por un vector columna, su adjunto $\psi^\dagger$ es un vector renglón, de manera que el producto $\psi^\dagger\psi$ resulta un número, es decir, se trata de un producto escalar. Traducido esto a la nueva notación corresponde a que el producto de un bra por un ket (en *este* orden) debe definirse como el producto escalar:

$$(\varphi, \psi) \to \langle\varphi|\psi\rangle = \text{escalar}$$

que, por ende, debe cumplir la propiedad de conmutatividad. Como $|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|$, esta propiedad implica que

$$\langle\varphi|\psi\rangle = (\langle\psi|\varphi\rangle)^\dagger = \langle\psi|\varphi\rangle^*. \tag{8.30}$$

En particular, de aquí se sigue que $\langle\varphi|\varphi\rangle$ es real (e igual al cuadrado de la norma de $|\varphi\rangle$).

Consideremos ahora los operadores o matrices que actúan sobre los vectores de estado. En la escritura que estamos desarrollando un operador actuaría sobre un ket, transformándolo en otro ket; por ejemplo,

$$|\psi\rangle = \hat{F}^\dagger|\varphi\rangle \equiv |\hat{F}\varphi\rangle. \tag{8.31a}$$

[11] En la mecánica ondulatoria el espacio de Hilbert es $L^2(\mathbf{R})$, constituido por las funciones de cuadrado integrable y producto escalar $(f, g) = \int_{\mathbf{R}} dx f^*(x)g(x)$. En la mecánica matricial el espacio de Hilbert está constituido por el espacio de secuencias infinitas de cuadrado sumable, $l_2 = \left\{\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots)\,|x_k \in \mathbf{C}, \sum_{k=1}^{\infty} |x_k|^2 < \infty\right\}$ y producto interno $(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{k=1}^{\infty} x_k^* y_k$ (véase la ecuación (8.29b)).

[12] En la sección 10.1 se agregan algunos detalles sobre estos temas, y en la sección 10.7 se da una exposición más amplia, aunque aún informal, del espacio de Hilbert como se usa en la mecánica cuántica.

La correspondiente expresión adjunta es

$$\langle\psi| = \langle\varphi|\hat{F} = \langle\hat{F}^\dagger\varphi|. \tag{8.31b}$$

Como $\hat{F}|\varphi\rangle = |\hat{F}\varphi\rangle$ es un ket, podemos multiplicarlo escalarmente por $|\chi\rangle$, para obtener $\langle\chi|\psi\rangle = \langle\chi|F|\varphi\rangle$; en forma análoga podemos introducir las diversas operaciones algebraicas. Cuando dos barras se juntan, se escribe sólo una, $\langle\chi||\psi\rangle = \langle\chi|\psi\rangle$. A su vez, de ser necesario podemos desdoblar el separador interior | en dos; por ejemplo, $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|1|\psi\rangle$; análogamente $\langle\chi|\hat{F}\varphi\rangle = \langle\chi|F|\varphi\rangle$.

Una base del espacio de Hilbert de interés está constituida por un conjunto completo de kets, $\{|a_i\rangle\}$, que tomaremos como ortonormales. Por lo tanto, para índices discretos escribimos

$$\langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}, \tag{8.32}$$

mientras que para índices continuos debemos escribir, como se ve en la sección 4.4,[13]

$$\langle q'|q''\rangle = \delta(q' - q''). \tag{8.33}$$

Un ket arbitrario $|\psi\rangle$ se desarrolla en términos de la base $\{|a_n\rangle\}$ en la forma usual:[14]

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k|a_k\rangle. \tag{8.34}$$

Para calcular los coeficientes del desarrollo multiplicamos la expresión anterior por $\langle a_i|$ por la izquierda y aprovechamos la ortonormalidad de la base para obtener

$$\langle a_i|\psi\rangle = \sum_k c_k\langle a_i|a_k\rangle = \sum_k c_k\delta_{ik} = c_i,$$

es decir,

$$c_k = \langle a_k|\psi\rangle. \tag{8.35}$$

Introducimos ahora (8.35) en (8.34) y rearreglamos, para obtener

$$|\psi\rangle = \sum_k |a_k\rangle c_k = \sum_k |a_k\rangle\langle a_k|\psi\rangle. \tag{8.36}$$

Como esta relación es válida para cualquier ket $|\psi\rangle$, concluimos que

$$\sum_k |a_k\rangle\langle a_k| = \mathbb{I}. \tag{8.37a}$$

Ésta es la *relación de completez* (o completitud, o clausura) para variables discretas en la notación de Dirac, equivalente a la expresión (4.13); es frecuente referirse a ella

[13] Este punto se amplía en la sección 10.1.

[14] Aquí postulamos que cada estado del sistema está representado por un vector del espacio de Hilbert en consideración, pero no es necesario postular que cada vector de este espacio corresponda a un estado físico (aunque algunos autores sí lo hacen). De manera análoga se considera que a cada variable dinámica corresponde un operador autoadjunto, pero no necesariamente al revés, o sea, no cada operador hermitiano (es decir, un observable) representa por necesidad una variable de interés físico.

como una *descomposición espectral de la unidad*. En el caso de variables continuas, la suma se transforma en una integral:

$$\int |q\rangle\langle q| dq = \mathbb{I}. \tag{8.37b}$$

Para convencernos de la validez de esta expresión, la multiplicamos a la derecha por $|q'\rangle$, para obtener

$$\int |q\rangle\langle q|q'\rangle \, dq = |q'\rangle;$$

como $\langle q|q'\rangle = \delta(q - q')$, la ecuación anterior se cumple idénticamente.

La ecuación (8.37a) es de gran utilidad, como tendremos repetidas ocasiones de comprobarlo. Un uso típico de ella es el siguiente. En una expresión dada podemos intercalar donde sea conveniente la cantidad $\sum_i |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$ sin alterar su valor, con la suma extendida sobre *todos* los elementos α_i de la base; esto nos ofrece amplias posibilidades de transformación de las expresiones. Por ejemplo, para desarrollar $|\psi\rangle$ en términos de la base $|a\rangle$ multiplicamos por la izquierda por la unidad escrita en la forma $\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|$; se obtiene, rearreglando:

$$|\psi\rangle = \left(\sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\right) |\psi\rangle = \sum_i \langle a_i|\psi\rangle |a_i\rangle \equiv \sum_i c_i |a_i\rangle,$$

en donde los números $c_i = \langle a_i|\psi\rangle$ son los coeficientes del desarrollo, lo que coincide con el resultado previo, ecuación (8.35). Podemos considerar ahora que el vector $|\psi\rangle$ está representado por el conjunto (usualmente infinito) de números $\{c_0, c_1, c_2, \ldots\}$, que desempeñan ahora el papel de coordenadas. Ésta sería la representación A de $|\psi\rangle$, suponiendo que se cumple que $\hat{A}|a_i\rangle = \alpha_i|a_i\rangle$. Pasar de aquí a la escritura de la base y los vectores de estado en términos de matrices columna no requiere sino un paso menor. Los propios vectores $|a_i\rangle$ de la base pueden representarse con este conjunto de coordenadas en la forma

$$|a_0\rangle = \{1, 0, 0, \ldots\}, \qquad |a_1\rangle = \{0, 1, 0, \ldots\}, \qquad |a_2\rangle = \{0, 0, 1, \ldots\}, \quad \text{etc.}$$

8.4.1. Transición a la descripción de Schrödinger

Para establecer contacto con la descripción de Schrödinger comparamos los resultados anteriores con sus análogos escritos en términos de funciones de onda. En la versión abstracta escribimos

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |a_k\rangle, \quad c_k = \langle a_k|\psi\rangle;$$

en términos de funciones de onda esto se escribe

$$\psi(x) = \sum_k c_k \varphi_k(x), \quad c_k = \int \varphi_k^*(x)\psi(x)\, dx.$$

Para relacionar ambas notaciones en la expresión $c_k = \langle a_k|\psi\rangle$ intercalamos un desarrollo de la unidad en términos de la base $|x\rangle$, es decir, insertamos $\int dx|x\rangle\langle x| = 1$, lo que da

$$c_k = \langle a_k|\psi\rangle = \int \langle a_k|x\rangle\langle x|\psi\rangle \, dx.$$

Al igualar esta expresión con la correspondiente en términos de la base $\{\varphi_k(x)\}$, queda $c_k = \int \varphi_k^*(x)\psi(x)\,dx = \int \langle a_k|x\rangle\langle x|\psi\rangle\,dx$, lo que permite hacer las identificaciones

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \tag{8.38}$$

$$\varphi_k^*(x) = \langle a_k|x\rangle. \tag{8.39}$$

Con la ayuda de la ecuación (8.30) vemos que $\langle a_k|x\rangle = \langle x|a_k\rangle^*$, con lo que (8.39) se puede escribir como un caso particular de la ecuación (8.38):

$$\varphi_k(x) = \langle x|a_k\rangle. \tag{8.40}$$

Estos importantes resultados establecen la relación que existe entre un ket genérico $|\psi\rangle$ y la correspondiente función de onda $\psi(x)$ en el espacio x. Vemos que a partir del vector de estado abstracto $|\psi\rangle$ podemos construir la función de onda del estado ψ en la representación x como el producto escalar $\langle x|\psi\rangle$; de este modo transformamos un vector abstracto en un número que depende de la variable x, es decir, en una función de x, que es precisamente la función de onda en el espacio x. Como un segundo ejemplo, (8.40) muestra cómo podemos construir la base $\varphi_k(x)$ a partir de la base abstracta $|a_k\rangle$. En palabras: el conjunto $\{\varphi_k(x)\}$ corresponde a la base abstracta $\{|a_k\rangle\}$ *para cada valor* de x. Está claro que si en vez de introducir el desarrollo $\mathbb{I} = \int dx|x\rangle\langle x|$ en la expresión de c_k hubiéramos utilizado otra variable p, digamos, habríamos obtenido las funciones de onda del estado ψ y de la base $\{a\}$ en la representación p, o sea

$$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle; \tag{8.41a}$$

$$\varphi_k(p) = \langle p|a_k\rangle. \tag{8.41b}$$

El ejemplo muestra cómo es posible expresar las funciones de onda en *cualquier* representación a partir de los vectores de estado; estos últimos son abstractos y no implican referencia a representación o base alguna. Las funciones de onda, por lo contrario, son representaciones específicas de los vectores de estado, explícitamente dependientes de la base usada para hacer la descripción.[15]

Como ejemplo simple adicional notamos que de (8.34) se sigue que $\langle x|\psi\rangle = \sum_k c_k\langle x|a_k\rangle$, lo que con ayuda de (8.38) y (8.40) se escribe ahora como $\psi(x) = \sum c_k\varphi_k(x)$, que es el resultado correcto. De manera análoga, para una variable continua arbitraria q podemos escribir

$$|\psi\rangle = \int dq|q\rangle\langle q|\psi\rangle = \int dq\psi(q)|q\rangle, \tag{8.42a}$$

de donde se sigue por comparación que

$$\psi(q) = \langle q|\psi\rangle \tag{8.42b}$$

es la función de onda del estado ψ en la representación q. Vemos que el vector $|\psi\rangle$ queda representado por una superposición de vectores en el espacio de Hilbert

[15] Como la ecuación de Schrödinger se escribió desde el inicio en el espacio de configuración, se seleccionó a priori la representación x para hacer la descripción del sistema. De aquí emerge la asimetría que ha sido previamente observada entre el trato que se ha dado a otras variables como p y la variable x.

barrido por la base continua $\{|q\rangle\}$, con amplitud $\psi(q)$ en la dirección $|q\rangle$. Para q discreta, (8.42a) se reduce a (8.34) y (8.35). Nótese atentamente que la función de onda $\psi(q)$ aparece desempeñando el papel de coeficiente en el desarrollo (8.42a) de $|\psi\rangle$.

Como un ejemplo adicional de cálculo con la escritura de Dirac, rederivaremos el teorema de desarrollo, ecuación (3.19c). Dados dos kets $|f\rangle$ y $|g\rangle$, los desarrollamos en una base arbitraria $|n\rangle$:

$$|f\rangle = \sum_n a_n|n\rangle; \qquad |g\rangle = \sum_n b_n|n\rangle.$$

De aquí se sigue que

$$\langle f|g\rangle = \sum_{n,m}\langle n|a_n^* b_m|m\rangle = \sum_{n,m} a_n^* b_m\langle n|m\rangle = \sum_n a_n^* b_n = (a,b),$$

que es precisamente el teorema de desarrollo. En la demostración anterior usamos el hecho de que si $|q\rangle = a|n\rangle$, entonces $\langle q| = a^*\langle n|$, pues $\langle q| = |q\rangle^\dagger$. Este resultado muestra explícitamente que el valor del producto escalar es independiente de la representación.

Un ejercicio complementario al anterior consiste en considerar un mismo vector $|f\rangle$ descrito en dos bases ortonormales diferentes, es decir, en dos representaciones diferentes. Sean las bases en cuestión $|a_k\rangle$ y $|b_k\rangle$, y escribimos

$$|f\rangle = \sum_k \varphi_k|a_k\rangle = \sum_k \chi_k|b_k\rangle. \tag{8.43a}$$

También cada uno de los vectores $|b_k\rangle$ puede expresarse en la base $\{|a_s\rangle\}$, de manera que se tiene

$$|b_k\rangle = \sum_l t_{lk}|a_l\rangle. \tag{8.43b}$$

Al combinar obtenemos

$$|f\rangle = \sum_l \varphi_l|a_l\rangle = \sum_k \chi_k|b_k\rangle = \sum_{k,l}\chi_k t_{lk}|a_l\rangle, \tag{8.43c}$$

es decir,

$$\varphi_l = \sum_k t_{lk}\chi_k. \tag{8.43d}$$

En términos de matrices, este resultado expresa la matriz columna χ (con componentes χ_k) multiplicada por la matriz cuadrada T (con componentes t_{lk}), para dar la matriz columna φ (con componentes φ_l), $\varphi = T\chi$. Esta expresión, o si se prefiere la (8.43d), da la relación general entre dos representaciones de *un mismo* vector, o bien expresa la receta para hacer un cambio de representación, donde T es el operador que realiza la transformación. Como $b = Ta$, T es también la matriz que efectúa la transformación entre las bases a y b. No es complicado, pero sí constituye un ejercicio interesante que se deja al lector, mostrar que la matriz T es unitaria, es decir, que $T^\dagger = T^{-1}$.[16]

[16] El tema se trata con más amplitud en las secciones 9.5 y 10.3.

8.4.2. Representación abstracta de los operadores

Para iniciar el estudio de la representación de los operadores en el nuevo lenguaje consideramos un operador $\hat{F}$ que transforma el ket $|a_j\rangle$ en un nuevo ket $|b_j\rangle$. Expresando éste último en términos del conjunto completo $|a_k\rangle$ y denotando los coeficientes con F_{kj} como hicimos antes, obtenemos

$$|b_j\rangle = \hat{F}|a_j\rangle = \sum_k F_{kj}|a_k\rangle.$$

De aquí se sigue de inmediato que

$$\langle a_i|b_j\rangle = \langle a_i|\hat{F}|a_j\rangle = \sum_k F_{kj}\langle a_i|a_k\rangle = F_{ij}.$$

Ésta es la fórmula que nos da los elementos de matriz de $\hat{F}$ en la representación a:

$$F_{ij} = \langle a_i|\hat{F}|a_j\rangle. \tag{8.44a}$$

Este (muy) importante resultado nos permite reescribir el propio operador $\hat{F}$ en una forma muy conveniente para efectuar cálculos y transformaciones. Introduciendo a la izquierda y a la derecha de $\hat{F}$ sendos desarrollos espectrales de la unidad en términos de la base $|a_i\rangle$, obtenemos

$$\hat{F} = \sum_{i,j} |a_i\rangle\langle a_i|\hat{F}|a_j\rangle\langle a_j|,$$

o bien, empleando (8.44a):

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij}|a_i\rangle\langle a_j|. \tag{8.44b}$$

Este importante resultado muestra que el producto de un ket por un bra *en este orden,* $|a\rangle\langle b|$, *es un operador,* como ya habíamos señalado, y, además, que a cada base $\{|a_i\rangle\}$ (que barre un espacio de Hilbert $\mathcal{H}$) se le puede asociar un conjunto de operadores elementales bilineales

$$\hat{O}_{ij} = |a_i\rangle\langle a_j| \tag{8.44c}$$

en términos de los cuales se puede expresar *cualquier* operador que actúa en $\mathcal{H}$ en la forma $\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij}\hat{O}_{ij}$, es decir, el conjunto $\left\{\hat{O}_{ij}\right\}$ constituye una base para la representación de los operadores. Los coeficientes del desarrollo F_{ij} son los elementos de matriz i, j del operador en la representación usada, dados por la ecuación (8.44a). En este sentido, el conjunto de operadores elementales es completo. Si el número de dimensiones del espacio de Hilbert de interés es finito, N digamos, existe sólo un número finito de operadores elementales $\hat{O}_{ij}$ linealmente independientes, igual a N^2; luego, en un espacio de Hilbert de N dimensiones pueden introducirse a lo sumo N^2 variables dinámicas independientes. Obsérvese que las potencias y los productos de los operadores elementales se expresan como combinaciones lineales de ellos mismos. Por ejemplo,

$$\hat{O}_{ij}\hat{O}_{kl} = |a_i\rangle\langle a_j|\ a_k\rangle\ \langle a_l| = \delta_{jk}\hat{O}_{il}, \qquad \hat{O}_{ij}^2 = \delta_{ij}\hat{O}_{ij}.$$

El último resultado muestra, en particular, que si $i \neq j$, el operador $\hat{O}_{ij}$ es de cuadrado nulo, además de tener traza nula, como es fácil demostrar.

Veamos a continuación algunos ejemplos simples del uso de los resultados anteriores. Si $\hat{F}$ es autoadjunto, $F = F^\dagger$, la ecuación (8.44*b*) da:[17]

$$\hat{F} = \sum_{i,j} F_{ij}|a_i\rangle\langle a_j| = F^\dagger = \sum_{i,j} F^*_{ij}|a_j\rangle\langle a_i| = \sum_{i,j} F^*_{ji}|a_i\rangle\langle a_j|,$$

en donde la última igualdad se obtuvo intercambiando los índices mudos i y j. Al comparar coeficientes vemos que $F_{ij} = F^*_{ji}$, lo que muestra que la matriz que representa un operador hermitiano es hermitiana, como ya habíamos demostrado. Análogamente, podemos derivar la regla para el producto de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$; usando (8.44*b*) escribimos

$$\hat{A}\hat{B} = \sum_{ij}\sum_{kl} A_{ij}B_{kl}|i\rangle\langle j|k\rangle\langle l| = \sum_{ij}\sum_{kl} A_{ij}B_{kl}\delta_{jk}|i\rangle\langle l| = \sum_{il}\left(\sum_j A_{ij}B_{jl}\right)|i\rangle\langle l|$$
$$\equiv \sum_{il} C_{il}|i\rangle\langle l|,$$

en donde

$$C_{ik} = \sum_j A_{ij}B_{jk},$$

que es la regla para el producto de las matrices A y B.

La ecuación de valores propios $\hat{F}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, con $|\psi\rangle = \sum c_k|a_k\rangle$ y $c_k = \langle a_k|\psi\rangle$, se escribe con la ayuda de (8.44*b*) en la forma

$$\sum_{i,j} F_{ij}|a_i\rangle\langle a_j|\psi\rangle = \sum_{i,j} F_{ij}c_j|a_i\rangle = \sum \lambda c_i|a_i\rangle,$$

lo que conduce al sistema de ecuaciones

$$\sum_j (F_{ij} - \lambda\delta_{ij})c_j = 0. \tag{8.45}$$

Este resultado muestra que los eigenvalores λ se obtienen mediante la diagonalización de la matriz F, es decir, pasando a una base en que la matriz F es diagonal (ésta es la representación propia del operador $\hat{F}$). La diagonalización se realiza resolviendo el conjunto de ecuaciones simultáneas (8.45) (una ecuación por cada dimensión del espacio). Los valores propios λ se obtienen a partir de la condición de que el determinante del sistema (8.45) se anule (ecuación secular).

Como se dijo antes, un operador está en su propia representación cuando se usa como base para el desarrollo de sus propios eigenvectores. En efecto, si se cumple que

$$\hat{F}|n\rangle = f_n|n\rangle, \tag{8.46*a*}$$

[17] Nótese que la condición de hermiticidad, ecuación (8.19), en la notación de Dirac se escribe como $\langle\psi|\hat{F}\varphi\rangle = \langle\hat{F}\psi|\varphi\rangle$, pues $\langle\hat{F}\psi| = |\hat{F}\psi\rangle^\dagger = \langle\psi|\hat{F}$ (para $\hat{F}$ autoadjunto), en analogía con las correspondientes leyes matriciales.

entonces

$$F_{n'n} = \langle n'|\hat{F}|n\rangle = \langle n'|f_n|n\rangle = f_n\langle n'|n\rangle = f_n\delta_{nn'} \tag{8.46b}$$

y la matriz es diagonal, con los elementos diagonales dados por los valores propios del operador. Este resultado puede derivarse también de la ecuación (8.45), pues con $|a_n\rangle = |n\rangle$ hay una sola c_n diferente de cero, para la cual (8.45) da $F_{ij} = \lambda\delta_{ij} = f_i\delta_{ij}$.

Sustituyendo (8.46a) en (8.44) obtenemos que todo operador puede representarse en términos de sus eigenvectores y eigenvalores en la forma

$$\hat{F} = \sum_n f_n|n\rangle\langle n|. \tag{8.46c}$$

Esta expresión da la descomposición espectral del operador $\hat{F}$. Un caso particular especialmente importante de este resultado se obtiene al tomar $\hat{F} = 1$, pues se recupera el desarrollo espectral de la unidad, ecuación (8.37a). Los operadores elementales diagonales $\hat{P}_n \equiv \hat{O}_{nn} \equiv |n\rangle\langle n|$, únicos que aparecen en el desarrollo (8.46c), se llaman *proyectores,* pues al actuar sobre un vector cualquiera $|\psi\rangle$ dan su componente en la dirección (o, más en general, en el subespacio) $|n\rangle$:

$$\hat{P}_n|\psi\rangle = |n\rangle\langle n|\psi\rangle = \langle n|\psi\rangle|n\rangle = c_n|n\rangle, \quad c_n = \langle n|\psi\rangle.$$

Algunas propiedades de los proyectores se estudian en la sección 10.6.

Sea ahora $\hat{F}$ un operador que actúa sobre la variable x, lo que indicamos con un índice apropiado, $\hat{F}_x$. En el elemento de matriz $\langle x'|\hat{F}_x|x\rangle$ x' se comporta como un parámetro, lo que nos permite escribir, usando la propiedad de ortonormalidad de la base,

$$\langle x'|\hat{F}_x|x\rangle = \hat{F}_x\langle x'|x\rangle = \hat{F}_x\delta(x'-x). \tag{8.47a}$$

El operador $\hat{F}$ está en la representación x; su elemento de matriz entre dos estados $\varphi_m(x')$ y $\varphi_n(x)$ se obtiene insertando un par de desarrollos espectrales de la unidad, $\int dx|x\rangle\langle x| = \mathbb{I}$, en la siguiente forma,

$$\begin{aligned}\langle\varphi_m|\hat{F}_x|\varphi_k\rangle &= \int dx\int dx'\langle\varphi_m|x'\rangle\langle x'|\hat{F}_x|x\rangle\langle x|\varphi_k\rangle \\ &= \int dx\int dx'\varphi_m^*(x')\hat{F}_x\delta(x'-x)\varphi_k(x) = \int \varphi_m^*(x)\hat{F}_x\varphi_k(x)\,dx,\end{aligned} \tag{8.47b}$$

que es la definición previamente usada (ecuación (8.22a)).

Para terminar la sección, vamos a escribir la ecuación de Schrödinger con la notación de Dirac. Como preparación escribimos la función de onda de un estado general $\psi(x,t)$ en términos de alguna base ortonormal $\{\varphi_k(x)\}$ en la forma

$$\psi(x,t) = \sum_k a_k(t)\varphi_k(x).$$

Nótese que la evolución temporal la transportan los coeficientes del desarrollo, que van evolucionando con el sistema, pues la base es fija. Al sustituir en la ecuación de Schrödinger se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\hbar\sum_l \frac{da_l(t)}{dt}\varphi_l(x) = \hat{H}\psi = \sum_l a_l(t)\hat{H}\varphi_l(x).$$

Al multiplicar por $\varphi_k^*(x)$ por la izquierda e integrar queda

$$i\hbar \sum_l \frac{da_l(t)}{dt} \int \varphi_k^*(x)\varphi_l(x)\,dx = i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = \sum_l a_l(t) \int \varphi_k^*(x)\hat{H}\varphi_l(x)\,dx$$
$$= \sum_l H_{kl} a_l(t),$$

en donde $H_{kl} = \int \varphi_k^*(x)\hat{H}\varphi_l(x)\,dx$ es el elemento de matriz del hamiltoniano entre los estados k y l de la base (que no son, en general, eigenestados del hamiltoniano). El resultado que hemos obtenido,

$$i\hbar \frac{da_k(t)}{dt} = \sum_l H_{kl} a_l(t), \tag{8.48a}$$

es la ecuación de Schrödinger en forma matricial, con la función de onda $\psi(x,t)$ representada por el vector columna con elementos $a_k(t)$, tal como sucede en las ecuaciones (8.26). Para el vector $|\psi\rangle$ original, esta ecuación se escribe como

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle. \tag{8.48b}$$

Podemos verificar que esta ecuación es correcta reescribiéndola en la representación x. Por un lado, tenemos que

$$i\hbar \langle x|\frac{d}{dt}|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial t};$$

por el otro, en la representación x la ecuación (8.47) nos permite escribir

$$\langle x|\hat{H}|\psi\rangle = \int \langle x|\hat{H}|x'\rangle\langle x'|\psi\rangle\,dx' = \int \hat{H}_x \delta(x-x')\psi(x')\,dx' = \hat{H}_x\psi(x).$$

Al igualar ambos resultados recuperamos la ecuación de Schrödinger, como era de esperarse.

8.4.3. El espacio de Hilbert bidimensional (continuación)

Retomaremos el tema del espacio de Hilbert bidimensional como ejemplo simple, pero muy importante, de aplicación de algunos de los resultados anteriores. Llamamos a los vectores de la base $|+\rangle$ y $|-\rangle$ (en la ecuación (8.29f) los denotamos como φ_+, φ_-, respectivamente), que en su forma matricial son

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

como se vio en la sección 8.3. Es fácil verificar que estos vectores forman una base ortonormal,

$$\langle +|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1; \qquad \langle -|-\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 1,$$
$$\langle +|-\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0; \qquad \langle -|+\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0.$$

Además la base es completa, pues sólo hay dos dimensiones. El estado ψ más general en este espacio se escribe ahora en la forma

$$|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

(a y b pueden ser funciones). Si este estado está normalizado a la unidad se cumple que

$$\langle\psi|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a^*a + b^*b = 1.$$

La componente de este estado en la dirección $|+\rangle$ puede obtenerse en diversas formas; por ejemplo,

$$\langle+|\psi\rangle = a\langle+|+\rangle + b\langle+|-\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a.$$

De manera equivalente, la *proyección* de $|\psi\rangle$ en la dirección $|+\rangle$ es

$$\hat{P}_+|\psi\rangle = |+\rangle\langle+|\psi\rangle = a|+\rangle.$$

Los operadores elementales $\hat{\sigma}_{ij} \equiv |i\rangle\langle j|$ de este espacio son cuatro (2^2) :[18]

$$|+\rangle\langle+| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \qquad |-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$|+\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \qquad |-\rangle\langle+| = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

La relación de completez aplicada a este caso nos da

$$\sum_{n=1}^{2} |n\rangle\langle n| = |+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{I}.$$

Más adelante encontraremos que las siguientes combinaciones lineales *hermitianas* de los cuatro operadores anteriores:

$$2|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv \mathbb{I}, \qquad |+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv \hat{\sigma}_3, \tag{8.49a}$$

$$|+\rangle\langle-| + |-\rangle\langle+| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \equiv \sigma_1, \qquad -i\,(|+\rangle\langle-| - |-\rangle\langle+|) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \equiv \hat{\sigma}_2, \tag{8.49b}$$

son especialmente útiles en la mecánica cuántica (véase por ejemplo la sección 12.5).

Está claro que *cualquier* matriz 2×2 (es decir, cualquier operador en un espacio de Hilbert bidimensional) puede escribirse como una combinación lineal de estas cuatro matrices, con coeficientes apropiados (en general complejos). La forma general de $\hat{F}$ en este espacio es, pues,

$$\hat{F} = a_0\mathbb{I} + \sum a_k\hat{\sigma}_k = a_0\mathbb{I} + \mathbf{a}\cdot\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} a_0 + a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & a_0 - a_3 \end{pmatrix}. \tag{8.49c}$$

Más adelante encontraremos varias oportunidades para utilizar este resultado.

[18] A los operadores $\hat{O}_{ij} \equiv |i\rangle\langle j|$ (ecuación (8.44b)) los denotaremos con $\hat{\sigma}_{ij}$ en el caso particular del espacio de Hilbert de dos dimensiones.

8.5. Algunos teoremas fundamentales que conciernen a las variables dinámicas

En lo que sigue no necesariamente distinguiremos entre un operador y su representación matricial. Sean $\hat{F}$ y $\hat{G}$ dos operadores hermitianos; vamos a demostrar primero que, en general, su producto $\hat{F}\hat{G}$ no es hermitiano y a establecer la condición para que lo sea. Como por hipótesis $\hat{F}$ y $\hat{G}$ son hermitianos, $F = F^\dagger$, $G = G^\dagger$ y para $\hat{A} \equiv \hat{F}\hat{G}$ podemos escribir, recordando que la adjunta de un producto de matrices es igual al producto de las adjuntas tomadas en orden inverso,

$$A^\dagger = (FG)^\dagger = G^\dagger F^\dagger = GF \neq A.$$

Si el operador $\hat{A} \equiv \hat{F}\hat{G}$ ha de ser hermitiano deberá cumplirse que $(\hat{F}\hat{G})^\dagger = \hat{F}\hat{G}$, por definición; comparando ambos resultados, vemos que deberá cumplirse que

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}.$$

Es decir, *el producto de dos operadores hermitianos es hermitiano si y sólo si dichos operadores conmutan.* En general dos operadores arbitrarios no conmutan —como dos matrices cuadradas arbitrarias en general no conmutan— y su producto no es hermitiano en tal caso. Una forma conveniente de manejar esta propiedad se obtiene introduciendo el *conmutador* $[\hat{F}, \hat{G}]$ de $\hat{F}$ y $\hat{G}$, que se define como sigue:

$$[\hat{F}, \hat{G}] \equiv \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}. \tag{8.50}$$

Si escribimos

$$[\hat{F}, \hat{G}] = i\hat{C}, \tag{8.51}$$

es fácil mostrar que $\hat{C}$ es hermitiano si $\hat{F}$ y $\hat{G}$ lo son (véase el problema 8.3).

Como ejemplo calcularemos algunos conmutadores sencillos, pero que serán de suma importancia. Tomando $\hat{F} = x, \hat{G} = y$, obtenemos trivialmente que $[x, y] = 0$. Más en general podemos escribir

$$[x_i, x_j] = 0, \tag{8.52}$$

en donde las x_i, $i = 1, 2, 3$, representan las coordenadas de posición de la partícula. Los operadores de momento $\hat{p}_{x_i} = -i\hbar\,(\partial/\partial x_i) = -i\hbar\partial_i$ también conmutan, pues $\partial_i\partial_j = \partial_j\partial_i$ cuando actúan sobre funciones continuas (como lo son las funciones de onda); por lo tanto,

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0. \tag{8.53}$$

En cambio, tenemos que

$$\hat{p}_x x\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = -i\hbar(1 + x\frac{\partial}{\partial x})\psi = (-i\hbar + x\hat{p}_x)\psi,$$

o bien, que

$$[x, \hat{p}_x]\psi = (x\hat{p}_x - \hat{p}_x x)\psi = i\hbar\psi,$$

es decir, las componentes de los operadores de posición y de momento en una dirección dada no conmutan entre sí,

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar. \tag{8.54a}$$

Pero se encuentra igualmente, por ejemplo, que

$$[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0, \tag{8.54b}$$

pues $(\partial y/\partial x) = y\,(\partial/\partial x)$, etc. Es fácil ver que, en general,

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \tag{8.55}$$

Más adelante haremos uso de estos importantes resultados y los interpretaremos físicamente. Observe que éstas son reglas generales de conmutación; se aplican a las variables x y p de cualquier sistema, independientemente del estado en que se encuentre.

Otro ejemplo ilustrativo e importante lo ofrecen los operadores $\hat{\sigma}_i$ definidos con las ecuaciones (8.49*a*, *b*). Se tiene, por ejemplo,

$$\begin{aligned}[\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2] &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} = 2i\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = 2i\hat{\sigma}_3.\end{aligned} \tag{8.56}$$

Más adelante (sección 12.4) estudiaremos las propiedades de conmutación de los operadores $\hat{\sigma}_k$, de las que el resultado anterior es un ejemplo.

Como el producto de dos operadores hermitianos que no conmutan no es hermitiano, en general su valor medio resulta complejo. Esto se ve fácilmente escribiendo la identidad

$$\left\langle \hat{F}\hat{G} \right\rangle = \tfrac{1}{2}\left\langle \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F} \right\rangle + i\left(-i\left\langle \tfrac{1}{2}\left[\hat{F}, \hat{G}\right]\right\rangle\right)$$

y señalando que cada una de las dos cantidades $\frac{1}{2}\langle \hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}\rangle$ y $-i\langle\frac{1}{2}[\hat{F}, \hat{G}]\rangle$ es real. Vemos que el significado de un operador cuántico compuesto, incluso tan simple como $\hat{F}\hat{G}$, en general no es obvio. Por ejemplo, $\hat{x}\hat{p}$ es más que meramente lo que se esperaría de multiplicar una posición por un momento, pues al utilizar las expresiones anteriores y (8.54) obtenemos

$$\langle \hat{x}\hat{p} \rangle = \tfrac{1}{2}\langle \hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x} \rangle + i\tfrac{1}{2}\hbar,$$

mientras que

$$\langle \hat{p}\hat{x} \rangle = \tfrac{1}{2}\langle \hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x} \rangle - i\tfrac{1}{2}\hbar.$$

Vemos que diferentes órdenes de escritura de los operadores entrañan distintos significados. En términos generales, la mecánica cuántica no contiene, sin embargo, reglas de ordenamiento (como las que se estudian en el problema ilustrativo 8.4), como ya ha quedado anotado.

Hemos visto en varios ejemplos particulares (sobre energía, momento, etc.) que cuando un sistema físico se encuentra en un eigenestado de un operador, entonces el valor esperado de dicho operador coincide con el eigenvalor. En la sección (8.3) mostramos que en general esto es válido; en concreto mostramos que si ψ_n cumple con la ecuación de eigenvalores

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n, \tag{8.57a}$$

el valor esperado de F calculado sobre el estado ψ_n es

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi_n^* \hat{F} \psi_n \, dx = f_n. \tag{8.57b}$$

Y vimos que esto se interpreta diciendo que el ensemble ha sido preparado en forma tal que todos sus miembros tienen precisamente el valor f_n de la variable dinámica F, por lo que al promediar obtenemos f_n como resultado. Por ejemplo, cuando resolvemos la ecuación estacionaria de Schrödinger $\hat{H}\psi_n = E\psi_n$, obtenemos una función de estado ψ_n que corresponde a partículas, todas ellas, con energía E_n, como vimos desde el capítulo 3; en este caso se cumple que $E_n = \langle \hat{H} \rangle = \langle i\hbar\partial/\partial t \rangle$. Un segundo ejemplo está dado por las ecuaciones (8.16) y (8.17), las cuales combinadas, dan la ecuación diferencial $\hat{p}\psi = -i\hbar\psi' = p\psi$, cuya solución es la eigenfunción $Ae^{ipx/\hbar}$ del operador de momento, que describe ondas planas con momento p definido. Nótese con cuidado que se está proponiendo que es posible asignar un valor único y bien definido a una variable dinámica *sólo* si el sistema ha sido preparado como eigenestado (o se encuentra en un eigenestado) del operador correspondiente. Ésta es una de las diferencias sustanciales entre los sistemas clásicos y cuánticos.

Tratemos de reflejar este aspecto del comportamiento del sistema usando su descripción estadística. Para ello introducimos primero la *desviación* $\Delta\hat{F}$ del operador $\hat{F}$, definida como

$$\Delta\hat{F} \equiv \hat{F} - \langle \hat{F} \rangle. \tag{8.58a}$$

De esto es inmediato que

$$\langle \Delta\hat{F} \rangle = 0. \tag{8.58b}$$

La *variancia* (o varianza) o *dispersión* del operador $\hat{F}$ se *define* como:[19]

$$\langle (\Delta\hat{F})^2 \rangle = \langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{F}^2 \rangle - \langle \hat{F} \rangle^2. \tag{8.59}$$

Puesto que, cuando se aplica a funciones, la variancia de F $(= \int \rho(\Delta F)^2 \, dx)$ es una suma de cuadrados de desviaciones, cualquier desviación de la variable F de su valor medio $\langle F \rangle$ contribuye acumulativamente al resultado; esto significa que la variancia de una variable es nula si y sólo si para cada miembro del ensemble la variable tiene *exactamente* el mismo valor. Aunque en el caso cuántico se trata de operadores (y $(\Delta\hat{F})^2$ no es necesariamente una cantidad positiva) se acostumbra considerar que (8.59) es la definición de variancia aplicable al caso cuántico. Es importante observar que esta definición de variancia emplea a su vez como *definición* de las potencias de un operador la relación

$$\mathcal{O}(\hat{F}^n) = \hat{F}^n = \hat{F}^n = \mathcal{O}^n(\hat{F}), \tag{8.60}$$

estudiada antes en relación con el cuadrado del operador de momento, ecuación (8.17). Esta definición, que es parte integral de la teoría convencional, no

[19] Es usual definir también la desviación estándar (o media cuadrática), que es la raíz cuadrada de la varianza y que suele escribirse $\Delta\hat{F}$ o $\Delta_\psi\hat{F}$ (en caso de que se desee explicitar el estado sobre el que se promedia). Se tiene entonces que

$$\Delta\hat{F} = (\Delta\hat{F})_{\text{rmc}} \equiv \sqrt{\langle (\hat{F} - \langle \hat{F} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (\Delta\hat{F})^2 \rangle}.$$

Debe tenerse el cuidado de no confundir la desviación con la desviación estándar, pese a que con frecuencia se use el mismo símbolo para ambas.

es la única posible en principio, pero las conclusiones que siguen dependen crucialmente de ella. Es muy importante observar que, en particular, esto vale para la dispersión dada por (8.59) y con ello para toda la interpretación física de los estados propios, como se analiza a continuación.[20]

Demostraremos ahora que si se cumple la ecuación de eigenvalores (8.57a), entonces la variancia de $\hat{F}$ es nula.[21] Con este propósito, observamos primero que las ecuaciones (8.57b) y (8.59) permiten escribir

$$\langle(\Delta\hat{F})^2\rangle = \langle\hat{F}^2\rangle - f_n^2;$$

por otra parte, de la ecuación de eigenvalores se sigue que

$$\hat{F}^2\psi_n = \hat{F}(\hat{F}\psi_n) = f_n\hat{F}\psi_n = f_n^2\psi_n.$$

Notemos de paso que este resultado puede generalizarse a cualquier potencia entera de $\hat{F}$:

$$\hat{F}^k\psi_n = f_n^k\psi_n.$$

De aquí se sigue en particular que si la función $G(z)$ admite un desarrollo en serie de potencias de z, puede escribirse

$$G(\hat{F})\psi_n = \sum_k g_k\hat{F}^k\psi_n = \sum_k g_k f_n^k\psi_n,$$

o sea

$$G(\hat{F})\psi_n = G(f_n)\psi_n.$$

Regresando a nuestro cálculo, al tomar el valor esperado de $\hat{F}^2$ obtenemos

$$\langle\hat{F}^2\rangle = \int \psi_n^*\hat{F}^2\psi_n\,dx = f_n^2,$$

lo que da finalmente

$$\langle(\Delta\hat{F})^2\rangle = f_n^2 - f_n^2 = 0. \tag{8.61}$$

Vemos que, en efecto, si un sistema físico se encuentra en un eigenestado de un operador, entonces la correspondiente variable dinámica no tiene dispersión, o, lo

[20] Obsérvese con atención que (8.60) expresa una relación entre operadores y no entre valores asignados a ellos. En efecto, si se pretendiera aplicar una relación similar entre los valores V que puede adquirir una variable dinámica $\hat{A}$ debería poderse escribir

$$V_\psi(F(\hat{A})) = F(V_\psi(\hat{A})),$$

que (hipotéticamente) establece que en un estado dado ψ, el valor de una función de la variable A, es igual a la función evaluada en el valor de la variable sobre dicho estado. Sin embargo, el *teorema de Kochen y Specker* (1967) establece que tal función V_ψ *no existe* si el correspondiente espacio de Hilbert posee más de dos dimensiones. Pueden verse una demostración y un análisis simples de este teorema en el libro de Isham citado en la bibliografía. Una conclusión inmediata de este resultado es que en espacios de Hilbert con más de dos dimensiones (lo que significa que existen más de cuatro variables dinámicas independientes) no hay estado alguno para el que sea posible asignar simultáneamente valores definidos a cada una de las variables dinámicas.

[21] Es conveniente insistir en que se trata de la variancia del *operador* $\hat{F}$; el resultado se interpreta diciendo que la variancia de la *variable* dinámica F es nula. Nos atendremos a esta interpretación en el texto, aunque puede conducir a paradojas según una interpretación estrictamente estadística.

que es equivalente según lo antes expuesto, su valor numérico es el mismo para todos los miembros del ensemble.

Este resultado parece contradecir la afirmación hecha anteriormente (por ejemplo, en la sección 6.3) al estudiar los fenómenos de penetración de barreras en el sentido de que éstos se explican por las fluctuaciones de la energía de las partículas incidentes sobre la barrera. Acabamos de ver que la dispersión de la energía de las partículas de un ensemble que es eigenestado del hamiltoniano es nula, es decir, que todas las partículas del ensemble poseen la misma energía, en contradicción con la hipótesis anterior. Esta aparente dificultad se resuelve cuando se observa que en cada uno de los casos anteriores se habla de *diferentes* dispersiones. En efecto, en el primer caso, en conexión con el efecto túnel, se tiene en mente la dispersión de la energía cinética debida a las fluctuaciones de la *velocidad instantánea de cada* partícula (ésta es la dispersión que utilizaría una descripción estadística similar a la de la mecánica estadística clásica). En el segundo caso, en cambio, se está calculando solamente la dispersión asociada a las variaciones del cuadrado de la *velocidad local de flujo;* como para un eigenestado del hamiltoniano esta cantidad es fija, la dispersión resultante es nula (no lo sería, por ejemplo, para un ensemble en el que las partículas tuvieran una velocidad inicial distribuida). Para convencernos de que esto es lo que sucede, basta recordar que la descripción de la mecánica cuántica se realiza en el espacio de configuración, por lo que la velocidad local que aparece en la descripción es el promedio local de la variable de velocidad del espacio fase, es decir, la velocidad en la mecánica cuántica es una variable parcialmente promediada.[22]

Es natural que ahora nos preguntemos lo siguiente: supóngase que preparamos un sistema en un eigenestado del hamiltoniano, por lo que la energía tiene un valor bien definido. En estas condiciones ¿qué otras variables podrían estar bien definidas?[23] La respuesta general es simple: *es posible preparar un sistema físico*

[22] A esto podemos agregar el siguiente comentario, de carácter más especulativo. Supóngase que en vez de definir $\mathrm{Op}(F^2) = (\mathrm{Op}(F))^2$ como hicimos arriba, definimos $\mathrm{Op}(F^2) = \mathrm{Sim}(\hat{F})^2$, donde Sim significa simetrizar con alguna regla apropiada. En este caso la ecuación de valores propios $\hat{F}\varphi_n = f_n\varphi_n$ no necesariamente implica que $\langle(\Delta F)^2\rangle = 0$. Está claro que esta redefinición puede dar lugar a fluctuaciones adicionales de las variables cuánticas, las que podrían ser diferentes de cero aun para estados propios. La regla $\mathrm{Op}(F^n) = (\hat{F})^n$, aunque es consustancial al empleo de operadores, no excluye a priori posibilidades más generales como $\mathrm{Op}(F^n) = \mathrm{Sim}(\hat{F})^n$.

Un ejemplo simple es el siguiente. Para $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(x)$, se puede escribir $\mathrm{Sim}(\hat{H}^2) = \hat{p}^4/4m^2 + V^2 + (\hat{p}^2V + 2\hat{p}V\hat{p} + V\hat{p}^2)/4m = \hat{H}^2 + (2\hat{p}V\hat{p} - \hat{p}^2V - V\hat{p}^2)/4m = \hat{H}^2 + (\hbar^2/4m)(\nabla^2 V)$ (la obtención de este resultado es un ejercicio interesante que se recomienda al lector), y los eigenestados del hamiltoniano adquieren la dispersión $\sigma_H^2 = (\hbar^2/2m)\langle\nabla^2 V\rangle$, que bien puede resultar diferente de cero (¡e incluso negativa!). Por ejemplo, para un oscilador armónico unidimensional $V = m\omega^2x^2/2$ y $V'' = m\omega^2$, y resulta $\sigma_H^2 = \hbar^2\omega^2/4$, que es la misma para todos los estados. A. Julg (1988) ha hecho la observación de que, en el caso de moléculas diatómicas rígidas (que pueden modelarse con rotores rígidos, estudiados en el capítulo 13), la $\sigma_{H_2}^2$ del estado base aparecería en el cálculo de la energía de disociación, lo que hace factible (en principio) comprobar experimentalmente la aplicabilidad de una u otra definición del cuadrado de un operador. Un ejemplo del uso de reglas como $\mathrm{Op}(F^n) = \mathrm{Sim}(\hat{F})^n$ en la mecánica cuántica se estudia en el problema ilustrativo 21.8.

[23] Un ejemplo ya conocido de función de onda que es propia de dos operadores simultáneamente ($\hat{H}$ y $\hat{p}$ en este caso) es la de la partícula libre descrita por una onda plana. Se tiene $\hat{H}\varphi_p(x) = E\varphi_p(x)$, $\hat{p}\varphi_p(x) = p\varphi_p(x)$, con $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$, $\hat{p} = -i\hbar\,(\partial/\partial x)$ y $E = p^2/2m$. La primera de estas ecuaciones de valores propios es la ecuación estacionaria de Schrödinger, mientras que la segunda es la ecuación diferencial de primer orden $-i\hbar\,(\partial\varphi_p/\partial x) = p\varphi_p$, ambas con la solución

en forma tal que dos de sus variables dinámicas tengan valores bien definidos simultáneamente si y sólo si sus respectivos operadores conmutan. La demostración la haremos en dos partes.

I. La condición es necesaria. Por hipótesis $\hat{F}$ y $\hat{G}$ tienen valores bien definidos, lo que significa que podemos escribir

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n, \qquad \hat{G}\psi_n = g_n\psi_n.$$

Aplicando $\hat{G}$ por la izquierda a la primera condición queda

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}f_n\psi_n = f_n\hat{G}\psi_n = f_n g_n\psi_n;$$

de manera similar obtenemos de la segunda, con ayuda de la primera:

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = g_n\hat{F}\psi_n = g_n f_n\psi_n.$$

Al comparar ambos resultados vemos que

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{G}\hat{F}\psi_n.$$

Como esto debe satisfacer cualquiera de las ψ_n, concluimos que necesariamente

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}.$$

II. La condición es suficiente. Por hipótesis $\hat{F}$ tiene valores bien definidos y conmuta con $\hat{G}$, por lo que ahora podemos escribir

$$\hat{F}\psi_n = f_n\psi_n, \qquad \hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}.$$

De lo que se trata es de demostrar que en estas condiciones ψ_n es también eigenfunción de $\hat{G}$. Para este propósito calculamos

$$\int \psi_m^*\hat{G}\hat{F}\psi_n\,dx = f_n\int \psi_m^*\hat{G}\psi_n\,dx.$$

Como $\hat{F}$ y $\hat{G}$ son hermitianos y conmutan, el producto $\hat{F}\hat{G}$ es hermitiano y podemos escribir, con base en (8.19):

$$\int \psi_m^*\hat{G}\hat{F}\psi_n\,dx = \int \psi_n(\hat{G}\hat{F})^*\psi_m^*\,dx = \int \psi_n\hat{G}^*\hat{F}^*\psi_m^*\,dx = f_m\int \psi_n\hat{G}^*\psi_m^*\,dx$$
$$= f_m\int \psi_m^*\hat{G}\psi_n\,dx.$$

Tomando la diferencia de los dos últimos resultados queda

$$(f_n - f_m)\int \psi_m^*\hat{G}\psi_n\,dx = 0,$$

común $\varphi_p(x) = Ae^{ipx/\hbar}$. Las partículas descritas por esta solución poseen energía y momento bien definidos, de valores E y p, respectivamente.

cuya solución es:[24]

$$\int \psi_m^* \hat{G} \psi_n \, dx = g_n \delta_{nm},$$

en donde g_n son números reales. Vemos que el operador $\hat{G}$ es diagonal, lo que significa que está en su propia representación, o, lo que es lo mismo, que las ψ_n son sus eigenfunciones. Para ver esto más detenidamente recordamos que las funciones ψ_n constituyen una base ortonormal (pues son eigenfunciones del operador hermitiano $\hat{F}$), por lo que se tiene

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \delta_{nm};$$

al sustituir en la expresión anterior queda

$$\int \psi_m^* \hat{G} \psi_n \, dx = g_n \int \psi_m^* \psi_n \, dx$$

o, si reacomodamos,

$$\int \psi_m^* [(\hat{G} - g_n)\psi_n] \, dx = 0.$$

Puesto que esta expresión debe satisfacerse para alguna ψ_m arbitraria, debe cumplirse que

$$\hat{G}\psi_n = g_n \psi_n, \tag{8.62}$$

con lo que verificamos que las ψ_n son funciones propias de $\hat{G}$.

Es conveniente recapitular en este punto. Hemos visto que hay operadores que conmutan (por ejemplo, x_i y x_j), mientras que existen otros que no conmutan (por ejemplo, x_i y p_i). Si seleccionamos arbitrariamente uno de entre todos los operadores relevantes como referente (lo más usual es escoger el hamiltoniano del sistema), podemos clasificar el resto de los operadores relevantes al problema en dos clases: por un lado, *todos* los operadores que, conmutando entre sí, a la vez conmutan con el operador seleccionado; por el otro, el resto de operadores. Al conjunto de operadores de la primera clase se le llama *conjunto maximal de operadores conmutativos* (cmoc).[25]

Esta clasificación no es unívoca, puesto que se parte de una selección inicial arbitraria de uno o varios operadores; sin embargo, en cada caso particular podemos agregar el o los criterios adicionales adecuados para definir ambas clases unívocamente; supondremos que esto ha sido así. En estas condiciones, vemos que es posible preparar el sistema (en principio, al menos) de modo que asegurar que todas las variables dinámicas asociadas a los operadores que pertenecen a la primera clase (al cmoc) estén libres de dispersión; el resto de variables dinámicas, sin excepción, estarán distribuidas.[26]

[24] Como ha sido ya analizado, el resultado se aplica aun cuando hay degeneración.

[25] Adaptando la terminología de la dinámica clásica, se dice que las variables dinámicas linealmente independientes F_k, $F_1 = H$, $k = 1, 2, \ldots$, están en *involución* si el conmutador de cualquier par de ellas se anula, $[\hat{F}_i, \hat{F}_j] = 0$. Esto sucede, en particular, en el caso de un cmoc.

[26] La ausencia de dispersión de las variables dinámicas de la primera clase debe entenderse más estrictamente en el sentido de "dispersión arbitrariamente pequeña", que, en principio, podríamos anular si disponemos de los medios adecuados.

Si en estas condiciones realizáramos una serie de mediciones para determinar el valor numérico de cualquiera de las variables de la primera clase, cada vez obtendríamos el mismo valor (despreciando los inevitables errores experimentales), el cual coincidiría (habida cuenta del error experimental) con uno de los eigenvalores del correspondiente operador, según hemos visto. Por otro lado, si hacemos una serie de mediciones de cualquiera de las variables de la segunda clase, encontraremos cada vez un resultado diferente, impredecible de caso en caso. Si la serie de mediciones es suficientemente larga, eventualmente aparece una curva de distribución de la variable. Vemos aquí uno de los efectos inevitables de la estocasticidad de los sistemas cuánticos: es imposible prepararlos en tal forma que todas y cada una de sus variables dinámicas tengan un valor bien definido. En otras palabras, *todo* sistema cuántico es necesariamente dispersivo, pues no todos sus operadores conmutan entre sí. La libertad que tenemos es la de decidir sobre qué variables actuamos para reducir a un mínimo su dispersión; sobre el resto (las que no conmutan con las anteriores) no tenemos control y sus valores se distribuyen de acuerdo con las condiciones creadas por el experimento o la preparación. Ésta es otra de las características que distinguen a los sistemas cuánticos de los clásicos.

Como cada una de las variables dinámicas de la primera clase (del cmoc) tiene un valor bien definido, da lugar a un *número cuántico* (su operador satisface una ecuación de eigenvalores y el correspondiente eigenvalor o una función de él es el número cuántico). Por lo tanto, podemos esperar que en general un sistema físico tenga un número reducido de números cuánticos, pues la mayoría de los operadores relevantes no conmutan entre sí. El conjunto de los números cuánticos del cmoc n, l, m, ... se usa para caracterizar el estado del sistema, de tal manera que un estado general es $|nlm\ldots\rangle$ y constituye una base apropiada para su descripción. El conjunto de números cuánticos usado para construir el estado representativo es arbitrario, pues depende del método arbitrariamente seleccionado para preparar el sistema (en este contexto la "preparación" puede ser experimental o teórica; depende de si se prepara realmente el sistema en el laboratorio para su ulterior utilización o si meramente se hace su descripción teórica en términos de eigenestados de operadores que conmutan).

Conviene aclarar las ideas con algunos ejemplos simples. Consideremos primero el caso en que las partículas se muevan en un potencial que depende de la posición. Es fácil convencerse de que los operadores de posición y el hamiltoniano no conmutan en este caso, $[\hat{x}, \hat{H}] \neq 0$ (véase la ecuación (8.73)). Por lo tanto, si damos a todas las partículas la misma energía, necesariamente quedarán distribuidas sobre el eje x. Si, por el contrario, forzamos a las partículas a concentrarse alrededor de un punto, su energía (y, por lo tanto, su momento) se distribuirá, formándose así un paquete en el espacio momental.

Un segundo ejemplo de gran interés está dado por cualquier pareja de variables canónicas conjugadas. En mecánica cuántica, dos variables dinámicas son *canónicas conjugadas* si su conmutador vale $i\hbar$.[27] Éste es el caso, en particular, de las variables de posición x y de momento p_x, pues, como hemos visto:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.$$

[27] *Canónico* significa estándar o fundamental, aunque su sentido original era el de "prescrito por el alto padre".

El hecho de que este conmutador sea constante ($\neq 0$) significa que no es posible preparar un sistema cuántico, cualquiera que sea, que pueda garantizar que todos los miembros del ensemble tengan precisamente el mismo momento y se encuentren simultáneamente en el mismo punto; la inevitable estocasticidad del sistema cuántico excluye esta posibilidad. En este resultado encontramos la explicación de la dificultad que experimentamos con la partícula libre en el capítulo 4. Cuando demandamos que la función de estado fuera eigenfunción del operador de momento, encontramos que las partículas están necesariamente distribuidas (de manera uniforme) en todo el espacio. En la siguiente sección veremos que cualquiera que sea el método que utilicemos para preparar un sistema cuántico, el producto de las dispersiones en x y p_x no puede anularse. Como en nuestra idealización extrema de la descripción con una onda plana hemos supuesto que la dispersión de p_x es nula, la de x resulta automáticamente infinita, como corresponde a partículas que se encuentran uniformemente distribuidas en todo el espacio. Bastó que distribuyéramos los momentos construyendo un paquete de ondas planas (véase la ecuación 4.7) para que el sistema adquiriera dimensiones finitas en el espacio de configuración.

Aquí podría argüirse que aun aceptando que la mayoría de las variables están distribuidas (de hecho, todas las que no pertenecen al cmoc), en la práctica ello podría ser poco importante, si se preparara al sistema para que las correspondientes dispersiones resultaran suficientemente pequeñas para considerarlas despreciables. En la siguiente sección demostraremos que esto no es posible, pues las dispersiones suelen ser significativas, comparables con los valores característicos de las correspondientes variables.

8.6. Las desigualdades de Heisenberg

Nos proponemos ahora dar forma cuantitativa a los comentarios anteriores. Empezaremos por establecer dos resultados auxiliares, de uso general. Mostraremos en primer lugar que la expresión $\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_\psi$ para cualquier operador $\hat{A}$ (no necesariamente hermitiano) y cualquier estado $|\psi\rangle$ es no negativa. Usando (8.46c) escribimos $\hat{A} = \sum_k a_k |k\rangle \langle k|$ (las a_k pueden ser complejas si $\hat{A}$ no es hermitiano) y obtenemos insertando un par de desarrollos de la unidad:[28]

$$\begin{aligned}\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} \, | \psi \rangle &= \sum_{k,l} \langle \psi | a_k^* \, | k \rangle \, \langle k | \, a_l \, | l \rangle \, \langle l | \, \psi \rangle = \sum_{k,l} \langle \psi | a_k^* a_l \, | k \rangle \, \delta_{kl} \, \langle l | \, \psi \rangle \\ &= \sum_k |a_k|^2 \, \langle \psi | \, k \rangle \, \langle k | \, \psi \rangle = \sum_k |a_k|^2 \, |\langle k | \, \psi \rangle|^2 \, .\end{aligned}$$

Puesto que cada término no nulo de la suma es positivo, se sigue que en efecto

$$\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle \geq 0. \tag{8.63}$$

[28] Una demostración más directa, pero más formal, es la siguiente:

$$\langle \psi | \hat{A}^\dagger \hat{A} \, | \psi \rangle = \left\langle \hat{A}\psi \right| \left. \hat{A}\psi \right\rangle = \left| \left| \hat{A}\psi \right\rangle \right|^2 \geq 0.$$

En particular en el caso de operadores hermitianos se tiene que $\langle \hat{A}^\dagger \hat{A} \rangle_\psi = \langle \hat{A}^2 \rangle_\psi \geq 0$.

Sean ahora $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dos operadores con conmutador $i\hat{C}$,

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}. \tag{8.64}$$

El conmutador de las desviaciones $\Delta\hat{A}$ y $\Delta\hat{B}$ es

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = [\hat{A} - \overline{A}, \hat{B} - \overline{B}] = [\hat{A}, \hat{B}],$$

pues los números $\overline{A}$ y $\overline{B}$ conmutan con $\hat{A}$, $\hat{B}$ y entre sí; luego si (8.64) se cumple, también se cumple que

$$[\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] = i\hat{C}. \tag{8.65}$$

Pasamos ahora a la demostración de las desigualdades de Heisenberg. Construimos la función $J(\alpha)$, donde α es un parámetro real, definida como

$$J(\alpha) = \langle(\alpha\hat{A} + i\hat{B})^\dagger(\alpha\hat{A} + i\hat{B})\rangle. \tag{8.66}$$

A partir de la ecuación (8.63) aplicada al operador $\alpha\hat{A} + i\hat{B}$ se sigue que

$$J(\alpha) \geq 0. \tag{8.67}$$

Tomaremos a $\hat{A}$ y $\hat{B}$ como hermitianos, por lo que $(\alpha\hat{A} + i\hat{B})^\dagger = \alpha\hat{A} - i\hat{B}$; sustituyendo y desarrollando se obtiene

$$J(\alpha) = \alpha^2\langle\hat{A}^2\rangle + \langle\hat{B}^2\rangle + i\alpha\langle\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\rangle \geq 0. \tag{8.68}$$

Como función del parámetro α, esta parábola adquiere su valor mínimo para $\alpha = \alpha_m$, con

$$\alpha_m = -\frac{i\langle\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}\rangle}{2\langle\hat{A}^2\rangle} = \frac{\langle\hat{C}\rangle}{2\langle\hat{A}^2\rangle},$$

pues para este valor de α, $J'(\alpha)$ se anula. El mínimo de $J(\alpha)$ es

$$J_{\text{mín}} = J(\alpha_m) = \frac{\langle\hat{C}\rangle^2}{4\langle\hat{A}^2\rangle} + \langle\hat{B}^2\rangle - \frac{\langle\hat{C}\rangle^2}{2\langle\hat{A}^2\rangle} \geq 0.$$

Al multiplicar por $\langle\hat{A}^2\rangle$ y simplificar se obtiene que

$$\langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2. \tag{8.69}$$

Ahora podemos repetir paso a paso el cálculo anterior sustituyendo $\hat{A}$ y $\hat{B}$ por sus desviaciones; como de (8.65) se sigue que el conmutador es el mismo, el resultado final no cambia, con lo que obtenemos

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2. \tag{8.70}$$

Éstas son las *desigualdades de Heisenberg*[29] (en la forma dada a ellas por H. P. Robertson, 1929). Ellas muestran que el producto de las dispersiones de dos variables

[29] En la literatura se les llama corrientemente *relaciones de incertidumbre* o *relaciones de indeterminación*. Desafortunadamente los calificativos "incertidumbre" e "indeterminación" están plagados de interpretaciones diversas, con frecuencia subjetiva la del primero e indeterminista la del segundo, por lo que preferimos no usarlos aquí para evitar alusiones innecesarias. Análogamente, parece mejor llamarlas desigualdades y no relaciones, pues no son esto, pero sí lo primero.

arbitrarias que no conmutan no puede ser menor que una cierta cantidad, que depende del valor esperado de su conmutador. Si $\langle \hat{C} \rangle \neq 0$, podemos precisar arbitrariamente el valor de una de las variables (incluso construir un eigenestado), pero sólo a expensas de limitar la definición de la otra.[30]

En el caso de las variables canónicas conjugadas se tiene $\langle \hat{C} \rangle = \hbar$ y las desigualdades de Heisenberg toman la forma

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2. \tag{8.71a}$$

Éste es el caso, por ejemplo, de las variables x_i y p_i, para las que se cumple que

$$\langle (\Delta \hat{x})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2. \tag{8.71b}$$

Vemos que no existe estado cuántico que sea simultáneamente eigenestado de dos variables canónicas conjugadas. Esto significa, en particular, que las trayectorias (en el espacio fase) de electrones igualmente preparados difieren de electrón a electrón, en tal forma que las dispersiones de x y p satisfacen en todo momento la desigualdad (8.71b); vemos también que la teoría desarrollada, al menos por su naturaleza estadística, no permite determinar las trayectorias individuales, sino, a lo sumo, ciertas propiedades estadísticas del movimiento.[31] Si aceptamos como

[30] Es posible obtener una expresión más fuerte que (8.70); dado el interés del resultado y que la derivación constituye un ejercicio ilustrativo del manejo de los valores esperados, la incluimos a continuación. Procediendo como se hizo dos notas atrás escribimos (para $\overline{A} = \overline{B} = 0$):

$$\begin{aligned}
\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle &= \left[\int \left(\psi^* \hat{A} \right) \left(\hat{A} \psi \right) \, dx \right] \left[\int \left(\psi^* \hat{B} \right) \left(\hat{B} \psi \right) \, dx \right] \\
&= \left[\int \left(\hat{A} \psi \right)^\dagger \left(\hat{A} \psi \right) \, dx \right] \left[\int \left(\hat{B} \psi \right)^\dagger \left(\hat{B} \psi \right) \, dx \right] = \left[\int \left| \hat{A} \psi \right|^2 \, dx \right] \left[\int \left| \hat{B} \psi \right|^2 \, dx \right] \\
&\geq \left| \int \left(\hat{A} \psi \right)^\dagger \left(\hat{B} \psi \right) \, dx \right|^2 = \left| \int \psi^* \hat{A} \hat{B} \psi \, dx \right|^2 ,
\end{aligned}$$

en donde usamos la propiedad de hermiticidad. Al introducir ahora la identidad entre operadores

$$\hat{A}\hat{B} = \tfrac{1}{2} \left[\hat{A}, \hat{B} \right] + \tfrac{1}{2} \left\{ \hat{A}, \hat{B} \right\},$$

donde $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ es un *anticonmutador,* se obtiene

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \left| \int \psi^* \hat{A} \hat{B} \psi \, dx \right|^2 = \left| \left\langle \hat{A} \hat{B} \right\rangle \right|^2 = \tfrac{1}{4} \left| \left\langle \left[\hat{A}, \hat{B} \right] + \left\{ \hat{A}, \hat{B} \right\} \right\rangle \right|^2 .$$

Como para operadores hermitianos $\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^\dagger = -\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle$ y $\langle \{\hat{A}, \hat{B}\} \rangle^\dagger = \langle \{\hat{A}, \hat{B}\} \rangle$, al desarrollar y simplificar queda la generalización buscada:

$$\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle \langle (\Delta \hat{B})^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \left| \left\langle \left[\hat{A}, \hat{B} \right] \right\rangle \right|^2 + \tfrac{1}{4} \left| \left\{ \left\langle \hat{A}, \hat{B} \right\rangle \right\} \right|^2 . \tag{8.70bis}$$

Es fácil demostrar que el signo de igualdad se aplica sólo cuando $\hat{A}$ y $\hat{B}$ difieren por una constante de proporcionalidad. Este resultado también puede obtenerse usando la derivación del texto si α se toma como un parámetro complejo.

[31] Es común leer en los textos de mecánica cuántica que no existen las trayectorias de las partículas. En efecto, la *descripción* cuántica no contiene la noción de trayectoria y no las describe, pero esto no necesariamente significa que las trayectorias no existan en la naturaleza.

principio general que *todo* sistema físico es finito y contiene asimismo energía finita, es preciso que se cumpla que $\langle(\Delta x)^2\rangle < \infty$ y $\langle(\Delta p)^2\rangle < \infty$ en todos los casos. Esto trae como consecuencia que para todo sistema cuántico realista, tanto x como p resultan distribuidas (es decir, con dispersión necesariamente distinta de cero) y que, por lo tanto, no se realizan los eigenestados de x o p en sistemas reales.

La ecuación (8.71*a*) suele interpretarse como si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ no pudieran medirse de manera simultánea con precisión arbitraria. Pero si éste fuera el caso la desigualdad de Heisenberg correspondiente no sería verificable experimentalmente, lo que le restaría todo contenido científico. La interpretación natural de acuerdo con el esquema aquí empleado es que si se trata de mediciones, éstas se realizan sobre un ensemble en el que ambas, $\hat{A}$ y $\hat{B}$, se miden, determinando sus correspondientes variancias. Según la interpretación de ensemble, las relaciones (8.71) no se aplican a una partícula individual.[32]

Para estimar la importancia de las restricciones que pueden ser impuestas por la ecuación (8.71*a*) recordemos que en la aproximación semiclásica se encuentra que las variables de acción $J_i = \oint p_i dq_i$ tienen valores $\hbar(n + 1/2)$ (véase por ejemplo la ecuación (7.28)). Aunque la fórmula es inexacta para valores bajos del número cuántico n, sí nos permite concluir que, en el estado base, un sistema cuántico ligado la acción tendrá típicamente un valor del orden de $\hbar$. Luego, a partir de la ecuación (8.71*a*,) se sigue que el cociente $\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle/J^2_{\text{típica}}$ toma valores *mínimos* comparables con la unidad (el producto $\langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle$ tiene dimensiones de acción al cuadrado para variables canónicas conjugadas). Esto significa que las dispersiones intrínsecas (e ineliminables) de los sistemas cuánticos suelen ser *muy* significativas, es decir, del orden de magnitud de los valores característicos medios de las propias variables dinámicas.

Nótese que las desigualdades de Heisenberg, precisamente por tratarse de desigualdades, no dicen que conforme decrezca la desviación estándar de una variable necesariamente crecerá la de la correspondiente variable canónica conjugada; incluso puede ocurrir lo contrario. Para ver esto, es conveniente especializar la ecuación (8.71*a*) al caso de una coordenada generalizada y su momento canónico conjugado (q, p), cuyas desviaciones estándar satisfacen la desigualdad de Heisenberg para variables canónicas conjugadas,

$$\Delta_\psi q \Delta_\psi p \geq \tfrac{1}{2}\hbar$$

(donde se usó la notación convencional $\Delta_\psi F = \langle(\Delta\hat{F})^2\rangle^{1/2}$). Si ψ corresponde a un estado ligado excitado, obtenemos ciertos valores de $\Delta_\psi q$ y $\Delta_\psi p$ que cumplen la desigualdad anterior, desde luego. Si en estas condiciones reducimos la excitación, con frecuencia sucederá que *ambas* desviaciones estándar decrecen, pero su producto sigue satisfaciendo la desigualdad de Heisenberg. Por ejemplo, más adelante (problema 11.8) veremos que para un oscilador armónico en un eigenestado del hamiltoniano se cumple que ($n = 1, 2, 3, \ldots$):

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle = (n + \tfrac{1}{2})\frac{\hbar}{m\omega}; \quad \langle(\Delta\hat{p})^2\rangle = (n + \tfrac{1}{2})\hbar m\omega;$$

[32] Un análisis detallado de este punto se da en L. E. Ballentine, "The Statistical Interpretation of Quantum Mechanics", *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 358. Véase asimismo el capítulo 9 del texto de este autor.

por lo tanto,

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle = \tfrac{1}{4}\hbar^2(1+2n)^2 \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2.$$

El signo de igualdad se aplica sólo al estado base ($n = 0$). Si suponemos que el estado inicial corresponde a n grande ($n = 18$, por ejemplo) y, por una razón u otra, su energía desciende, de tal manera que n decrece (a 3, digamos), *ambas* dispersiones, $\Delta_\psi x$ y $\Delta_\psi p$, *decrecen* simultáneamente. Sólo en el caso en que las desigualdades de Heisenberg se transformen en una igualdad, la reducción de una dispersión implica el necesario incremento de la de la variable canónica conjugada. Las desigualdades de Heisenberg establecen sólo que si la desviación estándar de una de las variables no excede una cota superior, entonces la desviación estándar de su variable canónica conjugada no es menor que una cierta cota inferior. Por ejemplo, si $\Delta_\psi q \leq a$, entonces $\Delta_\psi p \geq \hbar/2a$, cualesquiera que sean el sistema físico y el estado ψ.

Es posible utilizar las desigualdades de Heisenberg para obtener información semicuantitativa sobre el comportamiento dinámico de un sistema físico. Una de las posibilidades más inmediatas la ofrecen los estados ligados. Considérese como ejemplo un sistema ligado (un átomo, etc.) en su estado base; sin pérdida de generalidad podemos tomar $\langle\hat{x}\rangle = 0$, $\langle\hat{p}\rangle = 0$. Por tratarse de un sistema ligado, podemos escribir $\langle\hat{x}^2\rangle \sim a^2$, en donde a es una longitud característica del sistema (el radio atómico, por ejemplo); si además escribimos $\langle\hat{p}^2\rangle = 2mT$, en donde T representa la energía cinética media en el estado base, de la desigualdad de Heisenberg se sigue que

$$\langle\hat{x}^2\rangle\langle\hat{p}^2\rangle \sim 2ma^2T \sim \tfrac{1}{4}\hbar^2,$$

es decir, que

$$T \sim \frac{\hbar^2}{8ma^2}. \tag{8.72a}$$

Para una determinación del orden de magnitud, podemos sustituir T por el valor absoluto de la energía E del sistema; queda entonces que para el estado base de un sistema ligado debe cumplirse que

$$|E|a^2 \sim \frac{\hbar^2}{8m}. \tag{8.72b}$$

Con frecuencia, al parámetro a se le interpreta como la anchura efectiva del potencial o como una dimensión lineal mínima o característica del sistema. (véase el problema ilustrativo 9.2).

En el capítulo 11 tendremos oportunidad de determinar la energía del estado base de un oscilador armónico mediante las desigualdades de Heisenberg; aquí nos concretaremos a aplicar la ecuación (8.72b) a un pozo rectangular. Si estimamos la anchura de la distribución de electrones en un pozo de ancho a (rectangular e infinito) como del orden de $a/2\pi$, obtenemos la siguiente estimación para la energía del estado base

$$E \sim \frac{\hbar^2}{8m}.\frac{4\pi^2}{a^2} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2},$$

lo que coincide (por accidente fingido) con el valor exacto, ecuación (3.28).

Como otro ejemplo tomemos el conmutador de $\hat{x}$ con el hamiltoniano, cuyo potencial suponemos que depende sólo de x:

$$[\hat{x},\hat{H}] = \frac{1}{2m}[\hat{x},\hat{p}^2] = \frac{1}{2m}[\hat{x}\hat{p}^2 - \hat{p}^2\hat{x}] = \frac{1}{2m}[(\hat{x}\hat{p}-\hat{p}\hat{x})\hat{p} - \hat{p}(\hat{p}\hat{x}-\hat{x}\hat{p})] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}, \tag{8.73}$$

con lo que la ecuación (8.70) da

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4m^2}\langle\hat{p}\rangle^2. \tag{8.74}$$

Consideremos ahora un estado estacionario, eigenestado de H; entonces $\langle(\Delta H)^2\rangle = 0$ y $\langle(\Delta x)^2\rangle < \infty$, por lo que concluimos que en todo estado estacionario acotado el valor medio de p es nulo, como habíamos mostrado ya en el capítulo 5. Vemos ahora que el resultado también es válido en el sentido inverso: todo estado localizado que posee impulso medio nulo es eigenestado del hamiltoniano (la única excepción posible sería una distribución δ en x, que es inestable).

Tomando ahora el conmutador

$$[\hat{p}, \hat{H}] = -i\hbar V' = i\hbar f, \tag{8.75}$$

en donde $f(x)$ representa la fuerza externa y, usando la ecuación (8.70), obtenemos

$$\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2\langle f\rangle^2. \tag{8.76}$$

Vemos que para todo eigenestado del hamiltoniano, el valor medio de la fuerza se anula.[33]

8.6.1. Paquetes de mínima dispersión

En ocasiones pueden construirse estados para los cuales la expresión (8.70) se convierte en una igualdad; éstos son los llamados *paquetes de mínima dispersión* (respecto de las variables A y B). Para que éste sea el caso se requiere que la función $J(\alpha)$ se anule, según se sigue de la ecuación (8.67), lo que a su vez ocurrirá sólo si se cumple que (recuérdese que en la ecuación (8.66) y similares debe hacerse la sustitución $\hat{A} \to \Delta\hat{A}$, etc.):[34]

$$(\alpha\Delta\hat{A} + i\Delta\hat{B})\psi_{\text{mín}} = 0,$$

según se sigue de la mencionada ecuación (8.66). En esta expresión α debe tener el valor α_m que minimiza J, por lo que obtenemos finalmente que el paquete de mínima dispersión es solución de la ecuación diferencial

$$\left(\frac{\langle\hat{C}\rangle}{2\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}\Delta\hat{A} + i\Delta\hat{B}\right)\psi_{\text{mín}} = 0. \tag{8.77}$$

Por ejemplo, si $\hat{A} = \hat{x}, \hat{B} = \hat{p}$ y pasamos al sistema de coordenadas en que $\langle\hat{x}\rangle = \langle\hat{p}\rangle = 0$, se obtiene

$$\left(\frac{x}{2\sigma^2} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_{\text{mín}} = 0, \quad \sigma^2 = \langle(\Delta x)^2\rangle,$$

[33] Las ecuaciones (8.74) y (8.76) son casos particulares de la ecuación (9.28) que se estudia en el capítulo 9.

[34] Nótese que esta relación puede escribirse en la siguiente forma, que es frecuente en la literatura:

$$\left(\alpha\hat{A} + i\hat{B}\right)\psi_{\text{mín}} = \left(\alpha\left\langle\hat{A}\right\rangle + i\left\langle\hat{B}\right\rangle\right)\psi_{\text{mín}} \equiv c\psi_{\text{mín}}.$$

donde c es una constante compleja.

cuya solución

$$\psi_{\text{mín}} = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(x-\langle x\rangle)^2}{4\sigma^2}\right] \tag{8.78}$$

corresponde a una distribución gaussiana con variancia σ^2 centrada en $\langle\hat{x}\rangle$ (retornando al sistema original de coordenadas). Vemos que este estado, que es simultáneamente coherente y de mínima dispersión como veremos en el capítulo 11, corresponde al desplazamiento por la cantidad $\alpha = \langle x\rangle$ del estado base (o del vacío, si se trata de un campo) del oscilador. Este método se ha aplicado con éxito a varios potenciales y diferentes simetrías.[35]

Se pueden construir estados de mínima dispersión del oscilador (por ejemplo, de un modo del campo de radiación), aunque sus *cuadraturas* $m\omega q$ y p tengan diferentes dispersiones.[36] Estos estados se llaman *comprimidos* (*squeezed* en inglés) y han sido objeto de un intenso trabajo teórico y experimental.[37]

En el capítulo 23 volveremos a estudiar varios de los problemas aquí abordados, pero desde el punto de vista de la hipótesis de que el sistema cuántico es irreduciblemente estocástico, debido a la presencia de campos estocásticos; en otras palabras, que el formalismo de la mecánica cuántica es una manera específica de tomar en cuenta los efectos de la estocasticidad intrínseca del sistema completo (es decir, incluyendo los campos), una vez que se cumplan ciertas condiciones dinámicas.

8.7. La mecánica cuántica como teoría probabilística

En primer lugar, vamos a mostrar que las probabilidades tal y como se usan en la mecánica cuántica satisfacen los axiomas de la teoría de las probabilidades.[38] Esto es especialmente importante si se desea interpretar la mecánica cuántica como una teoría estadística; sin embargo, también haremos ver que existen dificultades aún no resueltas al respecto. En su forma elemental, los axiomas de la teoría de probabilidad pueden enunciarse como sigue.

1. El valor de una probabilidad p es un número real comprendido entre 0 y 1:

$$0 \leq p \leq 1. \tag{8.79a}$$

La probabilidad de un evento cierto es 1, mientras que la probabilidad de un evento imposible es 0; cualquier otra probabilidad se encuentra entre estos dos casos.

2. Si dos eventos son mutuamente excluyentes, la probabilidad de que ocurra uno o el otro es la suma de las probabilidades de los eventos separados:

$$p(A \circ B) = p(A) + p(B). \tag{8.79b}$$

A este principio se le llama la ley de aditividad de eventos mutuamente excluyentes.

[35] Un amplio análisis de estados coherentes vistos como paquetes de mínima dispersión puede verse en M. M. Nieto *et al., Phys. Rev.* D **20** (1979) 1321; **23** (1981) 927.

[36] Para un oscilador habitual se cumple que $m^2\omega^2\langle(\Delta\hat{q})^2\rangle = \langle(\Delta\hat{p})^2\rangle$, como vimos antes y se demostrará en el capítulo 11; es decir, ambas cuadraturas tienen la misma dispersión.

[37] Un amplio estudio de los estados comprimidos del campo de radiación puede verse en M. O. Scully y M. S. Zubairy, *Quantum Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).

[38] L. E. Ballentine, *Found. Phys.* **3** (1973) 229. Un análisis más detallado y formal, aunque aún elemental, puede verse en el artículo del mismo autor en Am. *J. Phys.,* **54** (1986) 883. Véase también el texto *Quantum Mechanics* de Ballentine, capítulo 2.

3. Si dos eventos son estadísticamente independientes, la probabilidad de que ambos ocurran es el producto de las probabilidades de los eventos separados:

$$p(A \,\text{y}\, B) = p(A) \cdot p(B). \tag{8.79c}$$

A este principio se le conoce como la ley de independencia, y es un caso particular de la ley de multiplicación de probabilidades.

4. La probabilidad de que el evento A no ocurra es

$$p(\sim A) = 1 - p(A). \tag{8.79d}$$

Ésta es la ley de complementación; $\sim A$ es el evento *no* A.

Para que una cantidad calculada con las reglas de la mecánica cuántica pueda interpretarse como una probabilidad debe cumplir por lo menos con las reglas anteriores. Veamos si esto ocurre o no. El axioma 1 se cumple por construcción en el caso de espectro discreto; en efecto, si escribimos el estado $|\psi\rangle$ del sistema en la forma

$$|\psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle, \qquad \sum |a_n|^2 \equiv \sum |\langle n|\psi\rangle|^2 = 1,$$

la probabilidad del evento n es

$$p(n) = |\langle n|\psi\rangle|^2 = |a_n|^2 \leq 1. \tag{8.80}$$

En el caso de que la normalización no se haga sobre la unidad, podemos aún hablar de probabilidades relativas.

Dos eventos mutuamente excluyentes pueden ser la ocurrencia de los eigenvalores diferentes n_1 y n_2. Por ser excluyentes, no hay interferencia entre los correspondientes estados y se tiene que

$$p(n_1 \,\text{o}\, n_2) = |\langle n_1|\psi\rangle|^2 + |\langle n_2|\psi\rangle|^2, \tag{8.81}$$

en concordancia con el axioma 2.

El vector de estado de dos sistemas independientes es el producto de los correspondientes vectores de estado, $|\psi\rangle = |\psi_1\rangle \cdot |\psi_2\rangle$. (Este tema se estudiará con mayor profundidad más adelante.) Por lo tanto, la probabilidad de que ocurran eigenvalores n_1 y n_2 en los sistemas independientes 1 y 2, respectivamente, es

$$p(n_1 \,\text{y}\, n_2) = |\langle n_1|\langle n_2|\psi\rangle|^2 = |\langle n_1|\langle n_2|\psi_1\rangle|\psi_2\rangle|^2 = |\langle n_1|\psi_1\rangle|^2 |\langle n_2|\psi_2\rangle|^2,$$

resultado que está de acuerdo con el axioma 3.

La probabilidad de que no ocurra el eigenvalor n se obtiene de la relación de completez, $\sum_m |\langle m|\psi\rangle|^2 = 1$,

$$p(\text{no } n) = \sum_{m \neq n} |\langle m|\psi\rangle|^2 = 1 - |\langle n|\psi\rangle|^2, \tag{8.82}$$

y se cumple asimismo el axioma 4.

Estos resultados muestran que la teoría convencional de la probabilidad puede aplicarse directamente a la mecánica cuántica, al menos en sus aplicaciones simples. Es, sin embargo, muy importante señalar que los resultados anteriores no deben

llevarse demasiado lejos, pues también es un hecho que las probabilidades cuánticas no son estrictamente kolmogorovianas, es decir, no cumplen cabalmente con las propiedades de las probabilidades. Para ver esto de manera simple, basta recordar la existencia de términos de interferencia en la densidad de probabilidad de funciones de onda que se expresan como la suma de varias partes, términos que pueden dar lugar a "densidades de probabilidad" negativas; o bien que el valor esperado del cuadrado de una variable dinámica puede llegar a adquirir valores negativos. Ambos resultados son inadmisibles en la teoría de probabilidades.

De manera más formal, pero aún simple, podemos poner de manifiesto este tipo de dificultades como sigue. Considérese un ensemble cuyos miembros puedan tener cualquier combinación de las propiedades A, B, C, cada una con probabilidades $p(A)$, $p(B)$, $p(C)$, respectivamente; $p(A, B)$ representa la probabilidad de que A y B ocurran simultáneamente, etc. Definimos la cantidad $d(A, B)$, que por sus propiedades llamaremos *distancia* entre los eventos A y B, como

$$d(A, B) = p(A) + p(B) - 2p(A, B) \geq 0. \tag{8.83}$$

De lo estudiado con anterioridad sabemos que $p(A) - p(A, B)$ es la probabilidad de que ocurra A pero no simultáneamente con B; por lo tanto, $d(A, B)$ es la probabilidad de que ocurra A pero no B, o viceversa, es decir, que ocurra uno o el otro de los dos eventos, pero nunca ambos. Como las p son probabilidades, estas distancias deben cumplir la desigualdad del triángulo

$$|d(A, B) - d(A, C)| \leq d(B, C) \leq d(A, B) + d(A, C). \tag{8.84}$$

Si interpretamos las probabilidades como (el límite para un número infinito de pruebas de) la fracción de casos favorables, las desigualdades anteriores se derivan simplemente de considerar propiedades elementales de tales fracciones, por lo que deberíamos esperar que estas desigualdades se cumplieran sin ninguna restricción. Sin embargo, la mecánica cuántica viola algunas consecuencias de estas desigualdades. Por ejemplo, al escribir la desigualdad que corresponde al trío de propiedades A, C, D y combinarla con la anterior es posible llegar a la desigualdad

$$d(A, B) \leq d(B, C) + d(C, D) + d(D, A). \tag{8.85}$$

Esta desigualdad no es sino una forma poco común, pero enteramente equivalente, de una *desigualdad de Bell*. En 1965 Bell mostró que existen estados cuánticos que violan la desigualdad anterior, resultado que se conoce como *teorema de Bell*.[39] Para ver esto basta considerar el estado de dos partículas de espín $1/2$ que corresponde a espín total cero y tomar A, C como dos proyecciones apropiadas del espín de una de las partículas y B y D lo análogo para la segunda. La predicción cuántica viola la desigualdad (1) para ciertas selecciones de las proyecciones.[40] Una manera

[39] El teorema de Bell y temas relacionados se estudian en la sección 15.5. La forma de la desigualdad de Bell dada se debe a E. Santos, *Phys. Lett.* A **115** (1986) 363.

[40] En los capítulos 12 y 15 se estudian los temas relativos al espín de las partículas. Si no se han estudiado aún estos temas, para los fines del presente análisis basta considerar que se trata de variables que caracterizan el estado cuántico de las correspondientes partículas. La violación de las desigualdades de Bell se da con los estados que quedan descritos por funciones de onda no factorizables, y que reciben el nombre genérico de *estados entrelazados* o *enredados* (*entangled*, en inglés). Algunas características de estos peculiares estados se estudian en la sección 15.5 y en los problemas ilustrativos 12.7, 15.5, 16.2-16.5 y 18.3.

aún más simple de llegar a una conclusión similar consiste en recordar que las superposiciones cuánticas dan lugar a interferencias, las que implican el uso de probabilidades negativas, lo que está en abierta contradicción con el axioma 1. Otra dificultad, ya mencionada, es la asociada a la construcción de una densidad de probabilidad conjunta en el espacio fase xp, o, más en general, para variables que no conmutan (este último tema se analiza someramente en el problema ilustrativo 8.4). Podrían aducirse más ejemplos, pero con lo anterior basta para nuestro propósito.

La conclusión a la que se llega es de enorme importancia, pues muestra que la teoría cuántica *no* puede interpretarse de manera consistente como una teoría estadística, al menos con la interpretación habitual (kolmogoroviana) de la probabilidad. La interpretación usual le da la vuelta a este problema al aceptar que los sistemas cuánticos poseen propiedades *sui generis*, como probabilidades negativas o efectos no locales, etc., o incluso que la probabilidad cuántica es lógicamente diferente de la que se aplica en el resto de los dominios del conocimiento, es decir, que se trata de una noción especial, "cuántica", de probabilidad. Todavía no existe una interpretación de la mecánica cuántica totalmente libre de todos estos problemas.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 8.1. *Demuestre que si dos operadores conmutan, las matrices que los representan en cualquier base (en cualquier representación) conmutan y tienen eigenvectores comunes.*

Solución. Sean $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dos operadores y a y b las matrices que los representan, respectivamente. A los elementos de matriz en una base arbitraria $\{|i\rangle\}$ los denotaremos con a_{ij}, b_{ij}. Al aplicar la ecuación (8.44b) obtenemos

$$[\hat{A},\hat{B}] = \sum_{ij}\sum_{kl} a_{ij}b_{kl}\Big(|i\rangle\langle j|k\rangle\langle l| - |k\rangle\langle l|i\rangle\langle j|\Big) = \sum_{ijk}\Big(a_{ik}b_{kj} - a_{kj}b_{ik}\Big)|i\rangle\langle j|.$$

Por lo tanto, la condición $[\hat{A},\hat{B}] = 0$ conduce a

$$\sum_k (a_{ik}b_{kj} - b_{ik}a_{kj}) = (ab)_{ij} - (ba)_{ij} = 0,$$

es decir, $[a,b] = 0$.

Sean ahora $\{|n\rangle\}$ los vectores propios de $\hat{A}$. En esta base podemos escribir

$$\hat{A} = \sum_n A_n|n\rangle\langle n|, \qquad \hat{B} = \sum_{n,m} B_{nm}|n\rangle\langle m|,$$

por lo que el producto $\hat{A}\hat{B}$ es

$$\hat{A}\hat{B} = \sum_{l,n,m} A_nB_{lm}|n\rangle\langle n|l\rangle\langle m| = \sum_{n,m} A_nB_{nm}|n\rangle\langle m|,$$

mientras que $\hat{B}\hat{A}$ es

$$\hat{B}\hat{A} = \sum_{l,n,m} B_{nm}A_l|n\rangle\langle m|l\rangle\langle l| = \sum_{mn} A_mB_{nm}|n\rangle\langle m|.$$

Al tomar la diferencia e igualar el conmutador a cero, queda

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 = \sum_{n,m} (A_n - A_m) B_{nm} |n\rangle\langle m|.$$

Al multiplicar a la izquierda por $\langle k|$ y a la derecha por $|l\rangle$ y sumar sobre k y l se obtiene

$$(A_k - A_l) B_{kl} = 0,$$

cuya solución es

$$B_{kl} = B_k \delta_{kl},$$

que muestra que $\hat{B}$ es diagonal en la base propia de $\hat{A}$.

Problema ilustrativo 8.2. *Muestre que es posible escribir el propagador de partícula libre en la forma*

$$K(x,t|x',t') = \exp\left[-i\hat{H}(\frac{t-t'}{\hbar})\right] \delta(x'-x),$$

en donde $\hat{H}$ está en la representación x.

Solución. La ecuación (4.40b) podemos escribirla en la forma ($p = \hbar k$):

$$\begin{aligned} K(x,t|x',t') &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx') \exp\left[-i\frac{E_p}{\hbar}(t-t')\right] \exp(ikx)\, dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_p^*(x') \exp\left[-\frac{iE_p}{\hbar}(t-t')\right] \varphi_p(x)\, dp \\ &= \int \varphi_p^*(x') \exp\left[-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t')\right] \varphi_p(x)\, dp, \end{aligned}$$

donde $\varphi_p(k)$ está dada por la ecuación (4.33); como $\hat{H} = \hat{H}_x$ actúa sólo sobre la variable x, podemos escribir

$$\begin{aligned} K(x,t|x',t') &= \exp\left[-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t')\right] \int \varphi_p^*(x')\varphi_p(x)\, dp \\ &= \exp\left[-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t')\right] \delta(x'-x), \end{aligned}$$

que es el resultado solicitado. Para $t = t'$ recuperamos la ecuación (4.44).

Si sustituimos el resultado anterior en la ecuación (5.21) obtenemos

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(t-t')\right] \delta(x'-x)\psi(x',t')\, dx' \\ &= \exp\left[-\frac{i\hat{H}}{\hbar}(t-t')\right] \psi(x,t'). \end{aligned}$$

Este resultado muestra que $U(t,t') = \exp[-i\hat{H}(t-t')/\hbar]$ es el operador de evolución y tiene validez general si $\hat{H}$ no depende explícitamente del tiempo. En la sección 9.5 se da una derivación más general de estos resultados.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 8.3. *Demuestre que los conmutadores poseen una propiedad similar a la de derivación de un producto (propiedad de derivación de los conmutadores).*

Solución. Al sumar y restar la cantidad $\hat{a}\hat{b}\hat{c}$, comprobamos que

$$[\hat{c}, \hat{a}\hat{b}] = [\hat{c}, \hat{a}]\hat{b} + \hat{a}[\hat{c}, \hat{b}] \tag{1}$$

para cualquier trío de operadores $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$.(Éste es un resultado que conviene tener presente.) Esta expresión es formalmente equivalente a la fórmula de derivación de un producto ab de funciones:

$$\hat{D}ab = (\hat{D}a)b + a(\hat{D}b). \tag{2}$$

Vemos así que $[\hat{c}, .]$ tiene propiedades algebraicas análogas a las del operador de derivación $\hat{D}$, a las que debemos agregar $[\hat{c}, \hat{a} + \hat{b}] = [\hat{c}, \hat{a}] + [\hat{c}, \hat{b}]$ y $[\hat{c}, \text{const.}] = 0$.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 8.4. *Si $A(q, p)$ es una variable dinámica clásica, es decir, una función de las coordenadas generalizadas q y de los momentos generalizados p (y tal vez del tiempo), la mecánica cuántica no cuenta con una regla única que especifique cuál es el operador cuántico $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$ que corresponde a ella. Por ejemplo, a la variable dinámica clásica q^2p pueden corresponder las variables cuánticas $\hat{q}^2\hat{p}$, $\hat{q}\hat{p}\hat{q}$, $\hat{p}\hat{q}^2$ o cualquier combinación lineal de ellas, expresiones que evidentemente no son equivalentes entre sí debido a la no conmutatividad de $\hat{p}$ y $\hat{q}$. Una regla de correspondencia es una receta para establecer en forma unívoca la correspondencia entre variables dinámicas clásicas y cuánticas. Por ejemplo, la regla de correspondencia de H. Weyl —una de las más conocidas— puede enunciarse como sigue. Sea $\tilde{A}(\beta, \gamma)$ la (doble) transformada de Fourier de la variable dinámica clásica $A(q, p)$, es decir:*

$$A(q, p) = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{A}(\beta, \gamma) e^{i\beta q + i\gamma p} \, d\beta \, d\gamma; \tag{a}$$

entonces la variable dinámica cuántica $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$ que corresponde a la variable clásica $A(q, p)$ es

$$\hat{A}(\hat{q}, \hat{p}) = \frac{1}{2\pi} \int \tilde{A}(\beta, \gamma) e^{i\beta\hat{q} + i\gamma\hat{p}} \, d\beta \, d\gamma. \tag{b}$$

Nótese que ambas expresiones contienen el mismo núcleo $\tilde{A}(\beta, \gamma)$; obsérvese también que para que $\hat{A}(\hat{q}, \hat{p})$ sea hermitiano se requiere que $\tilde{A}(-\beta, -\gamma) = \tilde{A}^*(\beta, \gamma)$.

Utilice la regla de Weyl para construir los operadores que corresponden a las expresiones clásicas qp, q^2p y qp^2.

Solución. Consideremos primero $A(q, p) = qp$ (variables clásicas); la fórmula integral para la función delta de Dirac (sección 4.3) nos permite escribir

$$\begin{aligned}
qp &= \int q'p' \delta(q - q') \delta(p - p') dq' \, dp' \\
&= -\frac{1}{4\pi^2} \int (-iq')(-ip') e^{i\beta(q - q')} e^{i\gamma(p - p')} \, dq' \, dp' \, d\beta \, d\gamma \\
&= -\frac{1}{4\pi^2} \int \left[e^{i\beta q} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-i\beta q'} \right] \left[e^{i\gamma p} \frac{\partial}{\partial \gamma} e^{-i\gamma p'} \right] dq' \, dp' \, d\beta \, d\gamma \\
&= -\int e^{i\beta q} \frac{\partial}{\partial \beta} \delta(\beta) e^{i\gamma p} \frac{\partial}{\partial \gamma} \delta(\gamma) \, d\beta \, d\gamma,
\end{aligned}$$

es decir,

$$A = qp = \int [i\delta'(\beta)][i\delta'(\gamma)]e^{i\beta q + i\gamma p}\, d\beta\, d\gamma,$$

en donde la prima indica que hay derivación respecto del argumento. Comparando con la expresión (a) vemos que

$$\tilde{A}(\beta,\gamma) = 2\pi i\delta'(\beta)i\delta'(\gamma).$$

Si sustituimos este resultado en la expresión cuántica (b), obtenemos

$$\begin{aligned}\hat{A}(\hat{q},\hat{p}) = \int i\delta'(\beta)i\delta'(\gamma)e^{i\beta\hat{q}+i\gamma\hat{p}}\, d\beta\, d\gamma &= -\int \delta(\beta)\delta(\gamma)\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}e^{i\beta\hat{q}+i\gamma\hat{p}}\, d\beta\, d\gamma \\ &= -\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}e^{i\beta\hat{q}+i\gamma\hat{p}}\right]_{\beta=\gamma=0}.\end{aligned}$$

Para obtener la segunda igualdad se realizó una integración por partes sobre cada una de las variables β y γ. Para evaluar esta expresión desarrollamos el exponencial en serie de Taylor:

$$-\left\{\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[1 + i(\beta\hat{q}+\gamma\hat{p}) + \frac{i^2}{2!}(\beta\hat{q}+\gamma\hat{p})^2 + \frac{i^3}{3!}(\beta\hat{q}+\gamma\hat{p})^3 + \cdots\right]\right\}_{\beta=\gamma=0}.$$

Al derivar, los dos primeros términos resultan cero; los términos de grado tercero o superior tampoco contribuyen, pues poseen coeficientes que se anulan al anularse los parámetros β y γ; en consecuencia, sólo contribuye el término de segundo grado, lo que conduce a

$$\hat{A}(\hat{q},\hat{p}) = \tfrac{1}{2}\left\{\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[\beta^2\hat{q}^2 + \beta\gamma\hat{q}\hat{p} + \beta\gamma\hat{p}\hat{q} + \gamma^2\hat{p}^2\right]\right\}_{\beta=\gamma=0} = \tfrac{1}{2}[\hat{q}\hat{p} + \hat{p}\hat{q}].$$

La correspondencia buscada es, pues,

$$qp \to \tfrac{1}{2}(\hat{q}\hat{p} + \hat{p}\hat{q}). \tag{1}$$

Análogamente se demuestra que

$$q^2p \to \tfrac{1}{3}(\hat{q}^2\hat{p} + \hat{q}\hat{p}\hat{q} + \hat{p}\hat{q}^2); \qquad qp^2 \to \tfrac{1}{3}(\hat{q}\hat{p}^2 + \hat{p}\hat{q}\hat{p} + \hat{p}^2\hat{q}).$$

El análisis detallado muestra que la regla de Weyl hace corresponder al producto q^np^m una combinación lineal totalmente simetrizada de términos, cada uno con n factores $\hat{q}$ y m factores $\hat{p}$.

Problema ilustrativo 8.5. *Utilice la representación de la función de onda $\psi = Re^{iS}$ usada en el capítulo 5 para investigar la dispersión del momento en un problema unidimensional estacionario.*

Solución. De la ecuación (5.16*b*) se sigue de inmediato que $p = mv = \hbar S'$, por lo que se tiene

$$\langle p\rangle = \hbar\,\langle S'\rangle\,.$$

Por otra parte, como $\hat{p}^2 = -\hbar^2\partial_x^2$ y

$$\partial_x^2\psi = \partial_x^2 R\, e^{iS} = \left(\frac{R''}{R} - S'^2 + 2iS'\frac{R'}{R} + iS''\right)\psi,$$

se obtiene

$$\langle p^2\rangle = -\hbar^2\left\langle \frac{R''}{R} - S'^2 + 2iS'\frac{R'}{R} + iS''\right\rangle.$$

Para el caso estacionario debemos poner $\partial\rho/\partial t = 0$; de aquí y la ecuación de continuidad se concluye que $\partial_x(v\rho) = 0$, y se sigue que $\partial_x(R^2S') = 0$, o sea, $R^2(S'' + 2S'\frac{R'}{R}) = 0$. Como hay regiones en que $R \neq 0$, el término entre paréntesis se anula y obtenemos

$$\langle p^2\rangle = -\hbar^2\left\langle \frac{R''}{R} - S'^2\right\rangle$$

Por lo tanto

$$\sigma_p^2 = \langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2 = \hbar^2\left(\langle S'^2\rangle - \langle S'\rangle^2\right) - \hbar^2\left\langle\frac{R''}{R}\right\rangle.$$

Vemos que en el caso general hay una contribución a σ_p^2 generada por la dispersión de $S' \sim v$ y que representa la dispersión del momento asociado a la velocidad local de flujo; a esta contribución se agrega otra, debida a la inhomogeneidad de la distribución espacial de las partículas ($\sim R''$). Esta última contribución, que es la única que existe para funciones de onda reales en las que $S = 0$, es de naturaleza intrínseca, mientras que la primera puede reducirse incluso a cero. Este tema se amplía en el problema ilustrativo 23.1.

Problemas

8. 1. Demuestre que un operador unitario $\hat{U}$ siempre puede expresarse en la forma $\hat{U} = \hat{A} + i\hat{B}$, donde $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son operadores hermitianos que conmutan. Determine $\hat{A}$ y $\hat{B}$.

8. 2. Demuestre que si $\hat{K}$ es un operador hermitiano, el operador $\hat{U}$ definido con las siguientes expresiones es unitario:

a) $\hat{U} = \dfrac{1 + i\hat{K}}{1 - i\hat{K}}$;

b) $\hat{U} = \exp(i\hat{K})$.

8. 3. Demuestre que los operadores $\hat{A} = \frac{1}{2}(\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F})$ y $\hat{B} = \frac{i}{2}(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ son hermitianos si $\hat{F}$ y $\hat{G}$ lo son.

8. 4. Demuestre que el hamiltoniano $\hat{H}{=}\hat{p}^2/2m + V(x)$ es hermitiano si el potencial es real. ¿Qué condiciones de integrabilidad deben satisfacer las eigenfunciones de $\hat{H}$ para que este resultado sea cierto?

8. 5. Demuestre directamente las siguientes propiedades del conmutador:

$$[\hat{u},\hat{v}] = -[\hat{v},\hat{u}], \qquad [\hat{u}+\hat{v},\hat{w}] = [\hat{u},\hat{w}] + [\hat{v},\hat{w}],$$
$$[\hat{u}\hat{w},\hat{v}] = \hat{u}[\hat{w},\hat{v}] + [\hat{u},\hat{v}]\hat{w}, \qquad [\hat{u},[\hat{v},\hat{w}]] + [\hat{v},[\hat{w},\hat{u}]] + [\hat{w},[\hat{u},\hat{v}]] = 0.$$

La última es la llamada *identidad de Jacobi*. Reescriba los dos últimos resultados usando la propiedad diferencial del conmutador analizada en el problema ilustrativo 8.3.

8. 6. Demuestre que si $[\hat{F}, \hat{G}] = 0$, entonces

$$[\hat{F}^n, \hat{G}^m] = 0, \qquad [f(\hat{F}, \hat{G}), g(\hat{F}, \hat{G})] = 0$$

para funciones f y g que puedan desarrollarse en serie de potencias.

8. 7. Demuestre que si $\hat{F}$ y $\hat{G}$ son dos operadores que conmutan, entonces

$$[\hat{F}^{-1}, \hat{G}] = [\hat{F}, \hat{G}^{-1}] = [\hat{F}^{-1}, \hat{G}^{-1}] = 0.$$

8. 8. Demuestre que si $\hat{F}$ y $\hat{G}$ conmutan con $\hat{H}$, entonces $[\hat{F}\hat{G}, \hat{H}] = 0$.

8. 9. Calcule los conmutadores $[\hat{x}, \hat{H}]$ y $[\hat{p}, \hat{H}]$ para hamiltonianos de la forma $\hat{p}^2/2m + \hat{V}$ con $\hat{V} = V(\hat{x})$.

8. 10. Muestre que para una variable q de espectro continuo el operador $\hat{F}(q)$ tiene la representación

$$\langle q''|\hat{F}(q)|q'\rangle = F(q')\delta(q' - q'').$$

Los casos $F = 1$ y $F = q$ son de especial importancia.

8. 11. Compruebe que las expresiones $\sum |n\rangle\langle n| = 1$, $\sum \varphi_n^*(x)\varphi_n(x') = \delta(x - x')$ son equivalentes (de hecho, son dos formas diferentes de la relación de completez).

8. 12. Demuestre que $(\langle\varphi|\hat{F})|\psi\rangle = \langle\varphi|(\hat{F}|\psi\rangle)$, por lo que basta escribir $\langle\varphi|\hat{F}|\psi\rangle$.

8. 13. Demuestre el teorema que concluye con la ecuación (8.62), empleando la notación de Dirac.

8. 14. Demuestre que para todo operador hermitiano $\hat{A}$ se cumple que

$$\langle n|(\Delta\hat{A})^2|n\rangle = \sum_{n' \neq n} |\langle n|\hat{A}|n'\rangle|^2.$$

8. 15. Calcule el valor del producto $\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle$ para un pozo rectangular, unidimensional, infinito, y muestre que se cumplen las desigualdades de Heisenberg para toda n. ¿Qué pasa cuando $n = 1$ y cuando $n \to \infty$? ¿Cómo cambian $\langle(\Delta x)^2\rangle$ y $\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle$ conforme n crece? ¿Cuál es la dispersión de x para el correspondiente problema clásico?

8. 16. Mediante un análisis dimensional, determine un valor razonable para el radio característico del átomo de hidrógeno; con base en este resultado estime el orden de magnitud de la energía del estado base del hidrógeno.

8. 17. Construya la ecuación diferencial que determina los paquetes de mínima dispersión respecto de parejas de las variables $\hat{x}$, $\hat{p}$, $\hat{H}$. Proponga un caso de interés y resuélvalo.

8. 18. Muestre que los operadores de proyección $\hat{P}_n = |n\rangle\langle n|$ son idempotentes, mutuamente ortogonales y satisfacen la relación de completez $\sum_n \hat{P}_n = 1$.

8. 19. Sea $\hat{L}$ un operador lineal hermitiano que define un conjunto completo de funciones propias ortonormales $\varphi_n(x)$ con valores propios λ_n. Demuestre que una solución de la ecuación diferencial

$$(\hat{L} - \lambda)u(x) = F(x),$$

en donde $F(x)$ es una función conocida, puede expresarse en la forma

$$u = \int \sum_k \frac{\varphi_k^*(x')\varphi_k(x)}{\lambda_k - \lambda} F(x')\, dx'.$$

Este resultado muestra que la función de Green del problema puede escribirse como

$$G(x, x') = \sum_k \frac{\varphi_k^*(x')\varphi_k(x)}{\lambda_k - \lambda}.$$

Muestre que la función de Green puede expresarse alternativamente en la forma abstracta

$$G = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{\lambda_k - \lambda}.$$

8. 20. Demuestre que

$$[\hat{p}, \operatorname{sen} \lambda x] = -i\lambda \cos \lambda x, \qquad [\hat{p}, \cos \lambda x] = i\lambda \operatorname{sen} \lambda x,$$

y que, por lo tanto,

$$\Delta\hat{p}\Delta \operatorname{sen} \lambda x \geq \frac{\lambda\hbar}{2}|\langle \cos \lambda x \rangle|, \qquad \Delta\hat{p}\Delta \cos \lambda x \geq \frac{\lambda\hbar}{2}|\langle \operatorname{sen} \lambda x \rangle|,$$

donde Δx representa la desviación cuadrática media de x, $\Delta x = \sqrt{(x - \bar{x})^2}$. (Pueden verse mayores detalles en W. Silverte, *Phys. Rev.* **D2** (1970) 633.)

8. 21. Demuestre que un paquete minimal de electrones libres cumple con la ley asintótica $\Delta x \approx t\Delta v_0$, en donde Δx es la dispersión de la posición, Δv_0 es la dispersión inicial de la velocidad y t es el tiempo transcurrido, que debe ser suficientemente largo para que pueda considerarse establecido el régimen asintótico. ¿Cómo precisaría esta última condición? Use el resultado para mostrar que si la dispersión inicial de la posición es del orden de milímetros, podemos esperar que al cabo de algunos segundos Δx será del orden de metros.

Problemas adicionales

8. 1. *a)* ¿Puede ser hermitiano un operador unitario? En caso de ser posible, indique cuáles pueden ser sus valores propios.

b) Sea $\hat{A}$ un operador que satisfaga la ecuación $\hat{A}^2 + 2a\hat{A} + 1 = 0$, donde a es una constante real. ¿Para qué valores de a es hermitiano el operador $\hat{A}$?

c) Sea $\hat{B}$ un operador hermitiano que satisfaga la ecuación $\hat{B}^3 = 4\hat{B}$. ¿Cuáles son sus valores propios?

8. 2. Demuestre que el operador unitario

$$\hat{U} = \frac{\mathbb{I} + i\hat{G}}{\mathbb{I} - i\hat{G}},$$

con $\hat{G}$ hermitiano, puede escribirse siempre como $\hat{U} = \exp i\hat{K}$, donde $\hat{K}$ es hermitiano. Encuentre la forma de la función $K(\hat{G})$.

8. 3. Considere la desigualdad

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left| f \int_{-\infty}^{\infty} g^* g \, dx - g \int_{-\infty}^{\infty} g^* f \, dx \right|^2 dx \geq 0,$$

donde f y g son funciones arbitrarias de x; observe que la igualdad se satisface sólo cuando f y g son proporcionales. Establezca la siguiente desigualdad de Heisenberg generalizada (obtenida por vez primera por Schrödinger):

$$\left\langle \left(\Delta\hat{A}\right)^2 \right\rangle \left\langle (\Delta\hat{B})^2 \right\rangle \geq \tfrac{1}{4} \left| \left\langle \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} + \Delta\hat{B}\Delta\hat{A} \right\rangle \right|^2 + \tfrac{1}{4} \left| \left\langle [\hat{A}, \hat{B}] \right\rangle \right|^2.$$

Sugerencia: Reemplace $f \to \Delta\hat{A}\psi$, $g \to \Delta\hat{B}\psi$.

8. 4. Demuestre que

$$\left[\hat{A}, \frac{1}{\hat{B}}\right] = -\frac{1}{\hat{B}} \left[\hat{A}, B\right] \frac{1}{\hat{B}}.$$

8. 5. Demuestre que en un estado estacionario el valor medio del momento se anula, $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = 0$.

8. 6. Considere un sistema dinámico *clásico* con condiciones iniciales u otros parámetros pertinentes distribuidos, de tal manera que convenga hacer una descripción estadística de él. Definiendo como es usual los promedios, demuestre que para dos variables dinámicas reales arbitrarias se cumple la desigualdad

$$\overline{(\Delta A)^2}\,\overline{(\Delta B)^2} \geq (\,\overline{AB} - \overline{A}\,\overline{B}\,)^2.$$

8. 7. Se tienen electrones confinados en un pozo rectangular infinito, en un estado descrito por la función de onda

$$\psi(x,t) = c_1\varphi_1(x)e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\varphi_2(x)e^{-iE_2t/\hbar},$$

donde $E_2 > E_1$. Demuestre que el valor esperado del momento lineal oscila con frecuencia angular $\omega_{21} = (E_2 - E_1)/\hbar$, pero la energía media es constante.

8. 8. Considere las partículas descritas por el paquete de ondas

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{1/a}, & \text{para } x_0 - a/2 < x < x_0 + a/2; \\ 0, & \text{en el resto del espacio.} \end{cases}$$

Demuestre que las componentes del momento lineal de este paquete son proporcionales a $[\text{sen}(ap/2\hbar)/\,(ap/2\hbar)]\,e^{-ipx_0/\hbar}$.

8. 9. En la representación de momentos la variable dinámica p está dada por el número (la función) p. ¿Cuál debe ser la expresión de $\hat{x}$ para garantizar que se cumpla la relación de conmutación apropiada?

8. 10. La función de onda de un sistema tiene la forma

$$\psi(x) = \varphi(x)e^{ip_0x/\hbar},$$

donde $\varphi(x)$ es una función real. ¿Cuál es el significado físico del parámetro p_0?

8. 11. En la expresión $\psi(x) = \varphi(x + \bar{x})e^{-i\bar{p}x/\hbar}$, $\bar{x}$ y $\bar{p}$ denotan los respectivos valores esperados calculados sobre el estado φ, $\bar{x} = \langle\varphi|\,x\,|\varphi\rangle$, $\bar{p} = \langle\varphi|\,p\,|\varphi\rangle$. Determine los valores esperados de x y p que corresponden a la función de onda $\psi(x)$.

8. 12. Investigue el límite $\lambda \to 0$ de la ecuación $\Delta\hat{p}\Delta \cos\lambda x \geq \lambda\hbar\,|\langle\text{sen}\,\lambda x\rangle|\,/2$.

8. 13. Utilice las desigualdades de Heisenberg para estimar la energía del estado base de las partículas que se mueven en el potencial $V(x) = ax^4$, donde $a > 0$.

8. 14. Considere que en cierto estado (cuya función de onda se anula con la suficientemente rapidez en el infinito) la dispersión de la energía $\overline{H^2} - \bar{H}^2$ es nula en todo momento. Demuestre que se trata necesariamente de un estado estacionario en el que $E = \bar{H}$.

8. 15. Utilice las desigualdades de Heisenberg para argumentar a favor de que en un estado estacionario atómico no pueden existir electrones en la zona del núcleo.

8. 16. Considere un operador $\hat{C}$ de conjugación que cambia una función por su compleja conjugada:

$$\hat{C}\psi = \psi^*.$$

Determine: *a)* si $\hat{C}$ es lineal y hermitiano o no; *b)* sus eigenvalores y *c)* si las eigenfunciones de $\hat{C}$ forman un conjunto completo ortonormal. Explique sus respuestas.

8. 17. Demuestre que para $\hat{F}$, siendo un operador hermitiano, se cumple que

$$\int \psi^*\hat{F}^2\psi\,dx = \int \left|\hat{F}\psi\right|^2 dx.$$

8. 18. En el caso de una partícula cuántica ligada a un potencial puede considerarse que la cantidad $a \equiv (8\langle(\Delta x)^2\rangle)^{1/2}$ da una medida razonable del "tamaño" del sistema (el factor numérico se ha escogido a manera de simplificar los coeficientes). Asimismo, en la mayoría de los casos el teorema del virial permite escribir, hasta factores numéricos del orden de la unidad, $|\langle E\rangle| \approx \langle T\rangle = \langle \mathbf{p}^2/2m\rangle$. Por ejemplo, esta relación es exacta (se cumple con signo =) para un pozo rectangular infinito o un átomo de hidrógeno. Demuestre que con estas convenciones se cumple que

$$\frac{a}{\lambda\!\!\!^{-}_C} \geqq \sqrt{\frac{mc^2}{|\langle E\rangle|}},$$

donde $\lambda\!\!\!^{-}_C = \hbar/mc$ es la longitud de Compton (dividida entre 2π). Utilice este resultado para verificar que en el caso de un átomo de hidrógeno se tiene que $a \approx \lambda\!\!\!^{-}_C/\alpha$, donde $\alpha = e^2/\hbar c$ es la constante de estructura fina. ¿Qué tan localizada se debe encontrar la partícula para alcanzar el régimen relativista?

8. 19. Con frecuencia las desigualdades de Heisenberg se interpretan en el sentido de que: "no es posible conocer con precisión arbitraria la posición y el momento de una partícula en un tiempo dado". Pero ello no es correcto, pues hay muchas ocasiones en que esto se puede hacer. Como ejemplo, considere el experimento de difracción de electrones cuando cruzan una sola rendija. Suponga que: *a)* el momento del haz incidente de electrones está orientado en la dirección Ox (perpendicular a la pantalla) y ha sido determinado con precisión arbitraria; *b)* la rendija tiene un ancho δy que puede escogerse tan pequeño como se desee; *c)* los electrones difractados viajan en línea recta hasta su detección, con una componente de momento δp_y. Demuestre que $\delta y \delta p_y$ no tiene cota inferior alguna. *Comentario.* Observe que se trata no de una predicción, sino de una retrodicción, inútil para experimentos posteriores, pues la partícula es absorbida. En otras palabras, no se trata de una preparación previa a una medición.

9. Propiedades dinámicas de los sistemas cuánticos

9.1. Paréntesis de Poisson en la mecánica clásica

Como preparación para estudiar la dinámica de los sistemas cuánticos, es conveniente recordar algunos resultados fundamentales de la mecánica clásica; en especial, nos interesa introducir los paréntesis (o corchetes) de Poisson. Sean q_i y p_i las coordenadas generalizadas y sus momentos canónicos conjugados apropiados al problema que va a tratarse, definido éste por el hamiltoniano $H(q_i, p_i)$. Las ecuaciones canónicas de movimiento son las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{9.1}$$

Una variable dinámica f es una función de las q_i y las p_i (y posiblemente del tiempo), $f = f(q_i, p_i, t)$; por ejemplo, el hamiltoniano y las propias coordenadas generalizadas son variables dinámicas. Con el objeto de estudiar la evolución temporal de la variable dinámica genérica f, la derivamos con respecto al tiempo, para obtener

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} \right]. \tag{9.2}$$

Ésta es una expresión puramente matemática, que no contiene información física alguna; sin embargo, podemos transformarla en una ley dinámica introduciendo en ella las relaciones (9.1), lo que da

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right]. \tag{9.3}$$

Para escribir este importante resultado en forma compacta introducimos el *paréntesis de Poisson* de las variables f y g, denotado como $[f, g]_{\text{clás}}$ y definido como sigue:

$$[f, g]_{\text{clás}} \equiv \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial q_i}\frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i}\frac{\partial g}{\partial q_i} \right]. \tag{9.4}$$

En términos de un paréntesis de Poisson la ecuación (9.3) se reescribe como

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H]_{\text{clás}}. \tag{9.5}$$

Ésta es la ecuación de evolución de la variable dinámica clásica genérica f. Toda la física del sistema está contenida en esta expresión, pues contiene el conjunto completo de sus ecuaciones de Hamilton, por lo que podemos elevarla a la categoría de postulado dinámico, es decir, de ley fundamental de movimiento. Esta ecuación hereda de los paréntesis de Poisson la propiedad de ser invariante ante transformaciones canónicas, y se le puede escribir en términos de *cualquier* juego de variables canónicas conjugadas, como sucede con las propias ecuaciones de Hamilton (o de Lagrange, en su caso). Un caso particular muy importante de la ecuación (9.5) se obtiene cuando f no depende explícitamente del tiempo:

$$\dot{f} \equiv \frac{df}{dt} = [f, H]_{\text{clás}}. \tag{9.6}$$

Desde luego, como caso particular, las ecuaciones (9.5) y (9.6) contienen las ecuaciones de Hamilton. Para recuperarlas basta poner primero $f = q_i$ y después $f = p_i$; y queda

$$\dot{q}_i = [q_i, H]_{\text{clás}}; \qquad \dot{p}_i = [p_i, H]_{\text{clás}}. \tag{9.7}$$

Para convencernos de que éstas son las ecuaciones de Hamilton (9.1), pero escritas en términos de paréntesis de Poisson, basta observar que

$$[q_i, H]_{\text{clás}} = \sum_k \left[\frac{\partial q_i}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k} \right] = \sum_k \frac{\partial H}{\partial p_k}\delta_{ik} = \frac{\partial H}{\partial p_i}.$$

$$[p_i, H]_{\text{clás}} = \sum_k \left[\frac{\partial p_i}{\partial q_k}\frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial p_i}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k} \right] = -\sum_k \frac{\partial H}{\partial q_k}\delta_{ik} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Sea ahora f una integral (o constante) de movimiento. Por definición, tendremos que $\dot{f} = 0$ y a partir de (9.6) se sigue que su paréntesis de Poisson con el hamiltoniano se anula, $[f, H]_{\text{clás}} = 0$. Vemos que si el paréntesis de Poisson del hamiltoniano de una variable dinámica que no depende explícitamente del tiempo se anula, entonces dicha variable es una integral de movimiento. Como para toda f, $[f, f]_{\text{clás}} = 0$, tendremos en particular que $[H, H]_{\text{clás}} = 0$. Luego, si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, entonces es constante. Para hamiltonianos de la forma $H = T + V$ esta constante es precisamente la energía del sistema.

Vamos ahora a mostrar que es posible construir una versión cuántica de los resultados anteriores, lo que nos conducirá a resultados muy importantes.

9.2. Evolución temporal del sistema cuántico

Para obtener la versión cuántica de los resultados anteriores podemos estudiar la evolución temporal de los elementos de matriz $f_{mn} = \langle m|\hat{f}|n\rangle$ de un operador cuántico genérico $\hat{f}$; la forma más compacta de hacerlo es empleando la notación de Dirac. Si $|n\rangle$ denota el estado del sistema, la ecuación de Schrödinger es (véase la ecuación (8.48)):

$$i\hbar\frac{d|n\rangle}{dt} = \hat{H}|n\rangle, \tag{9.8a}$$

y su adjunta, escrita para otro estado $|m\rangle$, resulta

$$-i\hbar\frac{d\langle m|}{dt} = \langle m|\hat{H}. \tag{9.8b}$$

Derivamos f_{mn} respecto al tiempo para obtener

$$\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = \langle m|\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}|n\rangle + \frac{d\langle m|}{dt}\hat{f}|n\rangle + \langle m|\hat{f}\frac{d|n\rangle}{dt};$$

eliminamos de esta expresión $d|n\rangle/dt$ y $d\langle m|/dt$ valiéndonos de las ecuaciones de movimiento (9.8), lo que da

$$\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = \langle m|\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}|n\rangle - \frac{1}{i\hbar}\langle m|\hat{H}\hat{f}|n\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle m|\hat{f}\hat{H}|n\rangle,$$

es decir,

$$\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = \langle m|\frac{\partial \hat{f}}{\partial t}|n\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle m|[\hat{f},\hat{H}]|n\rangle. \tag{9.9}$$

Ésta es la ley de evolución de los elementos de matriz de cualquier variable dinámica cuántica, la contraparte cuántica de la expresión clásica (9.5). Tal como lo hicimos en el caso clásico, podemos elevar la ecuación (9.9) al rango de ley dinámica general de los sistemas cuánticos, pues ella contiene la información completa sobre la evolución del sistema. Puesto que $\{|n\rangle\}$ representa una base cualquiera, la forma de la ecuación es independiente de la representación específica —en analogía con lo que sucede en el caso clásico— y constituye la forma más general de describir la dinámica cuántica, como veremos a continuación.

Al comparar las ecuaciones (9.5) y (9.9) observamos un obvio paralelismo entre las variables dinámicas clásicas y los elementos de matriz cuánticos genéricos $\langle m|\hat{f}|n\rangle$, así como entre los paréntesis de Poisson y el correspondiente conmutador, correspondencia que podemos expresar en la forma

$$[f,g]_{\text{clás}} \to \frac{1}{i\hbar}[\hat{f},\hat{g}]. \tag{9.10}$$

El descubrimiento de esta relación entre ambas teorías se debe a Dirac, quien la empleó como postulado general de cuantización. Por ejemplo, el paréntesis de Poisson (clásico) entre q_i y p_j es

$$[q_i,p_j]_{\text{clás}} = \sum_k \left[\frac{\partial q_i}{\partial q_k}\frac{\partial p_j}{\partial p_k} - \frac{\partial q_i}{\partial p_k}\frac{\partial p_j}{\partial q_k}\right] = \sum_k \delta_{ik}\delta_{jk} = \delta_{ij}, \tag{9.11a}$$

mientras que la correspondiente expresión cuántica

$$\frac{1}{i\hbar}[\hat{q}_i,\hat{p}_j] = \delta_{ij} \tag{9.11b}$$

reproduce el postulado de cuantización de Heisenberg.

En el caso de variables dinámicas que no dependen explícitamente del tiempo, la ecuación (9.9) se reduce a

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = \langle m|[\hat{f},\hat{H}]|n\rangle. \tag{9.12}$$

El resto de nuestro estudio lo haremos a partir de esta expresión. Es instructivo considerar explícitamente la representación de la energía, por ser de uso muy común; en este caso los kets $|n\rangle$ son eigenestados del hamiltoniano y se obtiene

$$\begin{aligned}\langle m|[\hat{f},\hat{H}]|n\rangle = \langle m|\hat{f}\hat{H}|n\rangle - \langle m|\hat{H}\hat{f}|n\rangle &= E_n\langle m|\hat{f}|n\rangle - E_m\langle m|\hat{f}|n\rangle \\ &= -(E_m - E_n)\langle m|\hat{f}|n\rangle,\end{aligned}$$

donde se usaron las ecuaciones de eigenvalores $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ y $\langle m|\hat{H} = E_m\langle m|$. Al sustituir este resultado en (9.12) queda

$$\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = -\frac{1}{i\hbar}(E_m - E_n)\langle m|\hat{f}|n\rangle. \tag{9.13}$$

Para simplificar la escritura es útil introducir la notación

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar} \tag{9.14}$$

(éstas son las mismas frecuencias de transición introducidas por Bohr, ecuación (1.22)), con lo que obtenemos

$$\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = i\omega_{mn}\langle m|\hat{f}|n\rangle. \tag{9.15}$$

Este resultado muestra que los elementos de matriz f_{mn} oscilan con frecuencia ω_{mn}, pues la solución de la ecuación (9.15) es

$$\langle m|\hat{f}|n\rangle = \text{const.}e^{i\omega_{mn}t}.$$

Cuando $m = n$, se obtiene el valor esperado $\langle n|\hat{f}|n\rangle = \text{const.}$, como corresponde a estados estacionarios. Vemos que la matriz que representa a *cualquier* variable dinámica en la representación de la energía tiene elementos constantes sobre la diagonal principal y elementos que oscilan con las frecuencias de Bohr fuera de ella.

Ahora vamos a demostrar que podemos hacer diferentes lecturas, todas ellas legítimas, de la ecuación (9.12). En particular, demostraremos que podemos adscribir el origen de la evolución temporal de $\langle m|\hat{f}|n\rangle$ a diversas causas, lo que nos conducirá a las diferentes *descripciones* (*imágenes;* también podríamos llamarles *puntos de vista*) de la mecánica cuántica. Para ello, estudiaremos específicamente dos posibilidades, ambas extremas y mutuamente excluyentes; la conclusión que obtendremos será que es legítimo adoptar una u otra de estas descripciones —selección que es libre—, pero sólo una de ellas.

a) Descripción de Schrödinger. Proponemos primero que (9.12) se cumple porque los *vectores de estado* $|n\rangle$ y $|m\rangle$ *evolucionan* en el espacio de Hilbert. Si éste es el caso, por hipótesis $\hat{f}$ no depende del tiempo y podemos escribir a partir de la ecuación (9.12):

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle m|\hat{f}|n\rangle = i\hbar\langle m|\hat{f}|\frac{d|n\rangle}{dt} + i\hbar\frac{d\langle m|}{dt}\hat{f}|n\rangle = \langle m|\hat{f}\hat{H}|n\rangle - \langle m|\hat{H}\hat{f}|n\rangle.$$

Para resolver esta ecuación observamos que ella se satisface idénticamente si se cumple que

$$i\hbar\langle m|\hat{f}\frac{d|n\rangle}{dt} = \langle m|\hat{f}\hat{H}|n\rangle.$$

En efecto, si tal es el caso de la ecuación en estudio se sigue que también debe cumplirse que

$$-i\hbar\frac{d\langle m|}{dt}\hat{f}|n\rangle = \langle m|\hat{H}\hat{f}|n\rangle,$$

y esta segunda igualdad se sigue de la primera, ya que es meramente su adjunta seguida del intercambio de índices m y n. Reescribiendo la solución en la forma

$$\langle m|\hat{f}\left[i\hbar\frac{d|n\rangle}{dt} - \hat{H}|n\rangle\right] = 0,$$

vemos que automáticamente se cumple para $\hat{f}$ y $\langle m|$ arbitrarias si

$$i\hbar\frac{d|n\rangle}{dt} = \hat{H}|n\rangle, \tag{9.16}$$

es decir, si se cumple la ecuación de Schrödinger (9.8a).[1] Hemos recuperado en esta forma la descripción de Schrödinger de la dinámica cuántica. En esta descripción la evolución temporal del sistema se expresa en la evolución de los vectores de estado determinada por la ecuación de Schrödinger, la cual se convierte así en la ecuación de evolución del sistema. Por razones obvias, esta forma de la teoría se llama *descripción* (o *imagen*) *de Schrödinger*.

b) Descripción de Heisenberg. Ahora hacemos una hipótesis enteramente diferente: proponemos que el elemento de matriz f_{mn} evoluciona por que el *operador* $\hat{f}$ evoluciona en el espacio de Hilbert. Si tal es el caso, los vectores de estado $|m\rangle$ y $|n\rangle$ no cambian y podemos reescribir la ecuación (9.12) en la forma

$$i\hbar\langle m|\frac{d\hat{f}}{dt}|n\rangle = \langle m|[\hat{f},\hat{H}]|n\rangle. \tag{9.17}$$

Al multiplicar a la izquierda por $|m\rangle$, a la derecha por $\langle n|$ y al sumar se obtiene

$$i\hbar\sum_m |m\rangle\langle m|\frac{d\hat{f}}{dt}\sum_n |n\rangle\langle n| = \sum_m |m\rangle\langle m|[\hat{f},\hat{H}]\sum_n |n\rangle\langle n|;$$

con base en la relación de completez $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$, resulta finalmente

$$i\hbar\frac{d\hat{f}}{dt} = [\hat{f},\hat{H}]. \tag{9.18}$$

Ésta es la ecuación de movimiento del sistema en la presente descripción; ella encierra toda la información sobre la dinámica del sistema, que queda expresada por la evolución temporal de los operadores, mientras que los vectores de estado se mantienen fijos. A (9.18) se le llama *ecuación de movimiento de Heisenberg* y a la descripción del sistema en términos de ella, *descripción* (o *imagen*) *de Heisenberg*.[2] La ecuación (9.17) representa la versión matricial de la mecánica

[1] Al pasar de estados abstractos como $|n\rangle$ a funciones de x como $\langle x|n\rangle = \varphi_n(x)$, es necesario hacer la sustitución $d/dt \to \partial/\partial t$.

[2] Emplearemos aquí por lo regular, aunque no de manera obligatoria, la expresión *descripción de Schrödinger,* o *descripción de Heisenberg,* etc. En la literatura en español también se les conoce como *esquema* o *imagen:* esquema de Schrödinger, imagen de Heisenberg, etcétera.

cuántica, mientras que (9.18) se lee de manera más general en términos de operadores en el espacio de Hilbert del sistema, no necesariamente de matrices.

Podemos adoptar puntos de vista diferentes de los anteriores y construir otras descripciones; por ejemplo, la llamada *descripción de interacción* es una inteligente hibridación de las dos anteriores, sumamente útil para el estudio de sistemas complicados en interacción. Puede verse una breve introducción a la descripción de interacción en el problema ilustrativo 9.4.[3]

Los resultados anteriores corroboran la generalidad de la ecuación (9.12), que contiene tanto la ecuación (9.16) como la (9.18), por lo que podría usarse para estudiar las propiedades dinámicas de los sistemas cuánticos en general, abstrayendo toda referencia a la descripción o la representación. En la práctica, sin embargo, se escoge una descripción específica para efectuar estos estudios.

9.3. Comportamiento dinámico de los valores esperados

Ahora prestaremos atención a la evolución de los valores esperados de las variables dinámicas. Antes de entrar al tema y por razones metodológicas es conveniente derivar una vez más la ecuación (9.12), pero sin salirnos en este caso de la descripción de Schrödinger. En ella el elemento de matriz f_{mn} está dado por

$$f_{mn} = \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n \, dx; \tag{9.19}$$

como por hipótesis $\hat{f}$ no depende explícitamente del tiempo, tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n \, dx &= \int \frac{\partial \psi_m^*}{\partial t} \hat{f} \psi_n \, dx + \int \psi_m^* \hat{f} \frac{\partial \psi_n}{\partial t} \, dx \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int (\hat{H} \psi_m^*) \hat{f} \psi_n \, dx + \frac{1}{i\hbar} \int \psi_m^* \hat{f} \hat{H} \psi_n \, dx, \end{aligned}$$

en donde la segunda igualdad se sigue de la ecuación de Schrödinger para ψ_n y ψ_m^*; como H es hermitiano, podemos escribir

$$\int (\hat{H} \psi_m^*)(\hat{f} \psi_n) \, dx = \int (\hat{f} \psi_n) \hat{H} \psi_m^* \, dx = \int \psi_m^* \hat{H} \hat{f} \psi_n \, dx.$$

Para obtener este resultado, primero se intercambiaron los factores del integrando y después se aplicó la propiedad de hermiticidad (8.19), tomando ψ_m y $\hat{f}\psi_n$ como las funciones ψ y φ; al sustituir en la expresión anterior, obtenemos

$$\frac{d}{dt} \int \psi_m^* \hat{f} \psi_n \, dx = \frac{1}{i\hbar} \int \psi_m^* (\hat{f}\hat{H} - \hat{H}\hat{f}) \psi_n \, dx,$$

que es la fórmula (9.12) en la descripción de Schrödinger.

Ahora, en esta expresión, sea $m = n$, para obtener la ley de evolución de los valores esperados:

$$i\hbar \frac{d\langle \hat{f} \rangle}{dt} = \langle [\hat{f}, \hat{H}] \rangle. \tag{9.20}$$

[3] La descripción de interacción se estudia con algún detenimiento en PXVII.25.

La ecuación (9.20) no es sino el caso particular $|n\rangle = |m\rangle$ de la ecuación (9.12), por lo que comparte con esta última las propiedades de generalidad e independencia de la descripción o representación usadas. De ella se sigue, en particular, que si el operador $\hat{f}$ conmuta con el hamiltoniano, entonces $d\langle\hat{f}\,\rangle/dt = 0$ y $\langle\hat{f}\,\rangle$ se conserva: los valores esperados de las variables dinámicas que conmutan con el hamiltoniano se conservan. En particular, éste es el caso del hamiltoniano (que conmuta consigo mismo), por lo que si el hamiltoniano de un sistema cuántico no depende explícitamente del tiempo, entonces la energía $E = \langle\hat{H}\rangle$ es una integral de movimiento. Ésta es una versión cuántica de la ley de la conservación de la energía, cuyo análogo clásico vimos en la sección 9.1.

Vamos a utilizar la ecuación (9.20) para derivar una serie de resultados simples, pero muy importantes y generales que en conjunto llevan el nombre de *teorema de Ehrenfest;* no sería por ello inapropiado llamar a la propia ecuación (9.20) teorema de Ehrenfest.[4] Apliquemos (9.20) al operador de posición; obtenemos

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{x}, \hat{H}]\rangle;$$

el conmutador $[\hat{x}, \hat{H}]$ se ha calculado previamente (ecuación (8.73)) y vale

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}.$$

Al sustituir, obtenemos la ecuación de evolución de $\langle\hat{x}\rangle$,

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \frac{\langle\hat{p}\rangle}{m}, \tag{9.21a}$$

o bien

$$\langle\hat{p}\rangle = m\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt}. \tag{9.21b}$$

Si *definimos* $\langle\hat{p}\rangle \equiv m\langle v\rangle = m\langle\dot{x}\rangle$, de la ecuación (9.21$a$) se sigue que

$$\frac{d\langle\hat{x}\rangle}{dt} = \langle\dot{x}\rangle = \left\langle\frac{d\hat{x}}{dt}\right\rangle, \tag{9.21c}$$

y las operaciones de derivar respecto del tiempo y tomar el valor esperado resultan intercambiables. Esto es general, como se observa al combinar el valor esperado de (9.18) con (9.20):

$$\left\langle\frac{d\hat{f}}{dt}\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle[\hat{f}, \hat{H}]\right\rangle = \frac{d\langle\hat{f}\rangle}{dt}. \tag{9.21d}$$

Ahora tomamos $\hat{f} = \hat{p}$ en (9.20); se obtiene

$$\frac{d\langle\hat{p}\rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\langle[\hat{p}, \hat{H}]\rangle.$$

[4] La formulación más frecuente del teorema de Ehrenfest establece que la variación temporal del valor esperado de una variable dinámica converge en el límite clásico al valor de la correspondiente variable clásica. En el presente contexto, por límite clásico se entiende que el valor medio de la variable considerada sea suficientemente grande.

El conmutador $[\hat{p}, \hat{H}]$ se calculó antes, en la ecuación (8.75),

$$[\hat{p}, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Por lo que, al sustituir, queda

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \langle F \rangle, \tag{9.22}$$

en donde F representa la fuerza externa asociada al potencial V, con $F = -\partial V/\partial x$. Al sustituir (9.21*b*) en (9.22), se obtiene

$$m\frac{d^2\langle \hat{x} \rangle}{dt^2} = \langle F(\hat{x}) \rangle. \tag{9.23}$$

Las ecuaciones anteriores —que en conjunto constituyen el *teorema de Ehrenfest*— muestran que los valores esperados de $\hat{x}$ y $\hat{p}$ satisfacen relaciones similares a las clásicas; en otras palabras, que las leyes clásicas reaparecen, a nivel cuántico, en el caso de los valores esperados de los correspondientes operadores.

La ecuación (9.23), que podríamos considerar como la versión cuántica de la segunda ley de Newton, en el caso general difiere de manera importante de la ley clásica para *una* partícula.[5] En efecto, para una partícula clásica con coordenada $\langle x \rangle$, en vez de (9.23) debemos escribir

$$m\frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = F(\langle x \rangle). \tag{9.24}$$

En general, la fuerza $F(\langle x \rangle)$ difiere de la fuerza media $\langle F(x) \rangle$. Conceptualmente, ambas son cosas muy distintas, pues $F(\langle x \rangle)$ es una función local, mientras que $\langle F(x) \rangle$ es un número que depende de la fuerza en todo el espacio. Para estudiar esta diferencia, escribimos x en términos de su valor medio y su desviación, ecuación (8.58a),

$$x = \bar{x} + \Delta x, \quad \bar{x} \equiv \langle x \rangle, \tag{9.25}$$

y hacemos un desarrollo de Taylor de $F(x)$ alrededor de $\bar{x}$,

$$F(x) = F(\bar{x} + \Delta x) = F(\bar{x}) + \Delta x F'(\bar{x}) + \tfrac{1}{2}(\Delta x)^2 F''(\bar{x}) + \cdots$$

[5] Es más preciso decir que la ecuación (9.23) describe una situación estadística y tiene el correspondiente análogo clásico. Para obtener éste, consideremos un ensemble de partículas iguales, con una distribución inicial arbitraria en el espacio fase $\rho_0(x, p)$; en el tiempo t, las partículas tendrán la distribución $\rho(x, p, t)$, que es solución de la ecuación de continuidad que garantiza la conservación del número de partículas:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{p}{m}\rho + \frac{\partial}{\partial p} f\rho = 0.$$

Con base en la densidad ρ podemos calcular la aceleración instantánea promedio,

$$m\frac{d^2\langle x \rangle}{dt^2} = m\frac{d\langle \dot{x} \rangle}{dt} = \int p\dot{\rho}\, dx\, dp = -\int p\frac{\partial}{\partial p} f\rho\, dx\, dp = \int f\rho\, dx\, dp = \langle f(x) \rangle$$

(se hizo una integración por partes y se observó que el término que contiene la derivada respecto de x integra a cero), que es la versión clásica de la ecuación (9.23).

Si tomamos el valor medio de esta expresión y recordamos que $\langle \Delta x \rangle = 0$, obtenemos

$$\langle F(x) \rangle = F(\bar{x}) + \tfrac{1}{2} \langle (\Delta x)^2 \rangle F''(\bar{x}) + \cdots$$

Al sustituir en (9.23) queda

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = F(\bar{x}) + \tfrac{1}{2} \langle (\Delta x)^2 \rangle F''(\bar{x}) + \cdots \tag{9.26}$$

Esta expresión cuántica (o estadística, en general) difiere de la ecuación (9.24) por la presencia de los términos que dependen de los momentos de Δx, $\langle (\Delta x)^n \rangle$. En otras palabras, el hecho de que el sistema sea estocástico y tenga otros efectos cuánticos, lo que se manifiesta por la dispersión y los momentos superiores de Δx, hace que la trayectoria media de las partículas difiera en general de la correspondiente clásica. Sólo para el caso de fuerzas lineales $F = a + bx$ (partícula libre, campo eléctrico uniforme, oscilador armónico y sus combinaciones) las derivadas segunda y superiores de la fuerza externa se anulan y la expresión cuántica (9.26) se reduce a la clásica (9.24). Por lo tanto, no sólo el movimiento individual de un electrón no es el clásico, sino que, salvo en los casos lineales señalados, la trayectoria media tampoco coincide con la clásica. Nótese en particular que para el caso de estas fuerzas lineales se cumple que $\langle F(x) \rangle = \langle a + bx \rangle = a + b\langle x \rangle = F(\bar{x})$, por lo que las ecuaciones (9.23) y (9.24) coinciden, como ya se señaló. Como fue el caso con el límite $n \to \infty$ en la sección 3.4 y con el límite $S/\hbar \to \infty$ en la sección 7.1, aquí tampoco encontramos una situación particular o límite en la que un sistema cuántico adquiera, en general, un comportamiento que pueda considerarse clásico. Podemos agregar un cuarto caso, en el que tampoco se alcanza el comportamiento clásico en el límite, pero que sólo mencionaremos sin entrar en detalles, pues se trata de un tema que se sale del marco natural de la presente obra. Nos referimos al hecho de que los sistemas cuánticos con fuerzas no lineales no presentan necesariamente en el límite clásico (definido en alguna forma apropiada) un comportamiento similar al del correspondiente sistema clásico, cuando éste se encuentra en un régimen caótico. La conclusión de todas estas observaciones es que, en términos generales, la mecánica clásica *no* es el límite de la mecánica cuántica, en uno u otro sentido. Se trata de teorías diferentes, con sus propias leyes y regularidades.[6]

La ecuación (9.23) es característica de cualquier descripción estadística estacionaria que permita escribir $\langle d^2x/dt^2 \rangle = d^2\langle x \rangle/dt^2$ y en la que las partículas individuales cumplan con la segunda ley de Newton; hemos visto que se aplica también al caso cuántico, pese a que lo último no es cierto. Nótese que la ecuación (9.23) describe la aceleración del centro de masa (localizado en $\langle x \rangle$) como si fuera determinada por el valor de la fuerza $F(x)$ en *todos* los puntos x, y promediada con peso $\rho(x)$ mediante la expresión $\langle F(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) F(x) \psi(x)\, dx$. Referida a una partícula (en $\langle x \rangle$), esta ecuación introduce elementos *no locales* en la descripción. Ya en el capítulo 6, al referirnos a la barrera reflectora (tanto en una como en dos dimensiones), encontramos ejemplos de este tipo de descripción no local. Sin embargo, la no localidad aquí es resultado de leer la ecuación *estadística* (9.23) en términos no estadísticos, como referida a *una* partícula. Vemos que la interpretación estadística de la mecánica cuántica que hemos adoptado nos evita la aparición de

[6] En la subsección 15.5.4 se estudia un punto cercano a este tema.

tales elementos no locales, que obviamente no deben estar presentes en ninguna descripción realista del mundo físico. Quizá sea éste uno de los argumentos más sólidos en favor de la interpretación estadística de la mecánica cuántica.

Para finalizar esta sección, combinaremos la fórmula (9.20) con las desigualdades de Heisenberg. Si en la ecuación (8.70) hacemos $\hat{B} = \hat{H}$, obtenemos

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2, \tag{9.27}$$

en donde

$$\hat{C} = -i[\hat{A}, \hat{H}].$$

Por otra parte, si aplicamos la ecuación (9.20) al operador $\hat{A}$ resulta

$$i\hbar\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt} = \langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle = i\langle\hat{C}\rangle,$$

de donde se sigue que

$$\langle\hat{C}\rangle = \hbar\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}.$$

Al sustituir en (9.27) obtenemos finalmente

$$\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2\left(\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}\right)^2. \tag{9.28}$$

De aquí se sigue una vez más que $\langle\hat{A}\rangle$ es constante si el sistema se prepara como estado propio del hamiltoniano ($\langle(\Delta H)^2\rangle = 0$).

Por lo regular, la desigualdad de Heisenberg anterior se escribe en forma un tanto diferente, que se obtiene al dividirla entre $(d\langle\hat{A}\rangle/dt)^2$:

$$\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle\left\langle\left(\frac{\Delta\hat{A}}{\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}}\right)^2\right\rangle \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2. \tag{9.29}$$

A este resultado se le llama *desigualdad* (o relación) *de Mandelstam-Tamm* (1945) y se le puede interpretar en la siguiente forma. Introducimos la cantidad τ_A, definida como

$$\tau_A = \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle}\Big/\left|\frac{d\langle\hat{A}\rangle}{dt}\right|; \tag{9.30}$$

τ_A es el tiempo medio que la propiedad A requiere para cambiar por una cantidad del orden de su desviación estándar y lo llamaremos *tiempo de evolución* de $\hat{A}$. La ecuación (9.29) se escribe ahora

$$\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle\tau_A^2 \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2, \tag{9.31a}$$

que muestra que cuando un sistema cuántico no se encuentra en un eigenestado del hamiltoniano, el tiempo de evolución de sus variables dinámicas no es arbitrariamente corto, sino que queda acotado por abajo por la desviación cuadrática media de la energía:

$$\tau_A \geq \frac{\hbar}{2\sqrt{\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle}} = \frac{\hbar}{2(\Delta\hat{H})_{\text{rmc}}}. \tag{9.31b}$$

Para un eigenestado de $\hat{H}, \tau_A$ se hace infinita, lo que simplemente significa que las variables dinámicas requieren un tiempo infinitamente grande para cambiar o, en otras palabras, que no cambian. Desde este punto de vista, τ_A es una medida específica del grado de estacionaridad del sistema. Es posible, asimismo, definir una medida global (es decir, no específica de una variable dada), como se ve en el problema ilustrativo 21.1.

Es instructivo leer la ecuación (9.31) en otra forma, complementaria de la anterior: si empleamos un tiempo del orden de τ_A para preparar un estado cuántico, entonces debemos esperar que la energía quede determinada con precisión no mejor que la que corresponde a una desviación estándar igual a $\hbar/2\tau_A$. En particular, necesitamos tiempos infinitamente grandes para preparar eigenestados del hamiltoniano. (En el problema ilustrativo 9.7 se dan expresiones alternativas.)

9.4. Comportamiento dinámico de los operadores

En esta sección estudiaremos someramente algunas consecuencias de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg, ecuación (9.18). Para obtener las ecuaciones canónicas de movimiento ponemos $\hat{f} = q_i$ y $\hat{f} = \hat{p}_i$ en ella, lo que da

$$\dot{\hat{q}}_i = \frac{1}{i\hbar}[\hat{q}_i, \hat{H}]; \qquad \dot{\hat{p}}_i = \frac{1}{i\hbar}[\hat{p}_i, \hat{H}]. \tag{9.32a}$$

Al comparar con las correspondientes ecuaciones clásicas (9.7), salta a la vista el impresionante paralelismo sugerido por la ecuación (9.10), que históricamente fue de gran utilidad en el desarrollo de la teoría fundamental. Pero además podemos escribir (con $q_i \to x_i$), observando que para $\hat{H} = (\hat{p}^2/2m) + V(x)$ se tiene que $[\hat{x}_i, \hat{H}] = i\hbar\hat{p}_i/m$, $[\hat{p}_i, \hat{H}] = -i\hbar\partial V/\partial x_i$,

$$\dot{\hat{x}}_i = \frac{\hat{p}_i}{m}, \qquad \dot{\hat{p}}_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} = \hat{F}_i(x). \tag{9.32b}$$

Vemos aquí reproducidas las leyes de Newton, aunque expresadas en términos de operadores. Heisenberg empleó en forma creativa y exitosa esta similitud formal para avanzar hacia la construcción de la mecánica matricial. Sin embargo, aquí también cabe aplicar los comentarios que se hacen más adelante con respecto a las ecuaciones (9.36).

Para avanzar requerimos algunas relaciones de conmutación de carácter general que ahora vamos a construir. A partir de las reglas canónicas de conmutación (9.11*b*) se obtiene mediante procedimientos simples que

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j^n] = i\hbar n\hat{p}_j^{n-1}\delta_{ij}. \tag{9.33}$$

Por lo tanto, para funciones f que se pueden expresar como un polinomio o como una serie convergente de su argumento, se obtiene

$$[\hat{q}_i, \hat{f}(\hat{p})] = i\hbar\frac{\partial \hat{f}}{\partial p_i}, \tag{9.34a}$$

$$[\hat{p}_i, \hat{f}(\hat{q})] = -i\hbar\frac{\partial \hat{f}}{\partial q_i}. \tag{9.34b}$$

Éstas son las relaciones de conmutación que requerimos.[7] Si tomamos $\hat{f} = \hat{H}$ obtenemos con su ayuda que

$$[\hat{q}_i, \hat{H}] = i\hbar \frac{\partial \hat{H}}{\partial p_i}, \tag{9.35a}$$

$$[\hat{p}_i, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\partial \hat{H}}{\partial q_i} \tag{9.35b}$$

(a $\hat{f}(p)$ en (9.34a) le podemos sumar una función de q, mientras que a $f(q)$ en (9.34b) le podemos sumar una función de p, por lo que las ecuaciones (9.35) son correctas). Al sustituir estos resultados en las ecuaciones de movimiento (9.32a) queda finalmente

$$\dot{\hat{q}}_i = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_i}, \qquad \dot{\hat{p}}_i = -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_i}. \tag{9.36}$$

Formalmente, estas ecuaciones son idénticas a las ecuaciones de Hamilton clásicas. Vemos que las ecuaciones canónicas que obedecen los operadores cuánticos en la descripción de Heisenberg tienen precisamente la forma de las ecuaciones canónicas clásicas. El paralelismo es aquí aún mayor que en el caso de los valores medios, para los cuales pudimos explicitar diferencias con las relaciones clásicas, así como analogías. Es esencial tener en cuenta que este paralelismo es meramente formal y que las ecuaciones (9.36) difieren *esencialmente* de las correspondientes expresiones clásicas, por tratarse aquí de relaciones entre operadores y no entre funciones, como corresponde al caso clásico.[8]

[7] La ecuación (9.33) es claramente válida para $n = 0, 1$. Es fácil verificar que si se cumple para una n, entonces se cumple para $n + 1$,

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j^{n+1}] = [\hat{q}_i, \hat{p}_j]\hat{p}_j^n + \hat{p}_j[\hat{q}_i, \hat{p}_j^n] = i\hbar\hat{p}_j^n\delta_{ij} + i\hbar n\hat{p}_j^n\delta_{ij} = i\hbar(n+1)\hat{p}_j^n\delta_{ij},$$

con lo que (9.33) se establece por recurrencia.

Si se definen reglas de ordenamiento tales que especifiquen cómo debe interpretarse una cantidad como $\partial f(\hat{q}, \hat{p})/\partial\hat{q}_i$, entonces las ecuaciones (9.34) pueden aplicarse más en general, donde f es una función de las q y las p. La condición de un orden definido es esencial para la correcta aplicación de las ecuaciones generalizadas, es decir,

$$[\hat{q}_i, f(\hat{q}, \hat{p})] = i\hbar\frac{\partial f}{\partial p_i}, \qquad [\hat{p}_i, f(\hat{q}, \hat{p})] = -i\hbar\frac{\partial f}{\partial q_i}.$$

Por ejemplo, en el caso unidimensional tenemos:

$$[\hat{q}, \hat{p}f(\hat{q})\hat{p}] = \hat{q}\hat{p}f\hat{p} - \hat{p}f\hat{p}\hat{q} = i\hbar\hat{p}f + \hat{q}\hat{p}f\hat{p} - \hat{p}\hat{q}f\hat{p} = i\hbar\hat{p}f + \hat{q}\hat{p}f\hat{p} + i\hbar f\hat{p} - \hat{q}\hat{p}f\hat{p} = i\hbar(\hat{p}f + f\hat{p}),$$

pero

$$\begin{aligned}[\hat{q}, \hat{p}^2 f(\hat{q})] = \hat{q}\hat{p}^2 f - \hat{p}^2\hat{q}f = \hat{q}\hat{p}^2 f + i\hbar\hat{p}f - \hat{p}\hat{q}\hat{p}f = \hat{q}\hat{p}^2 f + i\hbar\hat{p}f + i\hbar\hat{p}f - \hat{q}\hat{p}^2 f \\ = 2i\hbar\hat{p}f = i\hbar(\hat{p}f + f\hat{p}) + \hbar^2 f'.\end{aligned}$$

Estos ejemplos muestran claramente la dependencia de los resultados cuánticos del orden adoptado en la construcción del operador.

[8] En la sección 11.6 se resuelve el sistema de ecuaciones (9.36) para el oscilador armónico (ecuaciones (11.64) y (11.65)), mientras que en el problema ilustrativo 9.3 se analiza brevemente el caso mucho más simple de la partícula libre.

Es especialmente simple establecer las leyes cuánticas de conservación en la descripción de Heisenberg. Una variable dinámica Q es una integral de movimiento si el operador $\hat{Q}$ que la representa en la descripción de Heisenberg permanece constante en el tiempo, es decir, si $d\hat{Q}/dt = 0$; de (9.18) se sigue que en este caso

$$[\hat{Q}, \hat{H}] = 0,$$

es decir, Q es integral de movimiento si $\hat{Q}$ conmuta con el hamiltoniano y no depende explícitamente del tiempo, como ya habíamos demostrado.

*9.5. Transformaciones canónicas cuánticas. Descripción de Schrödinger y de Heisenberg

Estudiemos la evolución temporal de un estado $|\psi\rangle$ según la descripción de Schrödinger. La ecuación de evolución

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle \tag{9.37}$$

tiene como solución formal, cuando $\hat{H}$ no depende del tiempo, la expresión

$$|\psi\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\psi_0\rangle; \qquad |\psi_0\rangle \equiv |\psi(t=0)\rangle. \tag{9.38}$$

Introducimos el *operador de evolución*

$$\hat{S}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \tag{9.39}$$

para escribir, con $|\psi\rangle \equiv |\psi(t)\rangle$,

$$|\psi\rangle = \hat{S}(t)|\psi_0\rangle. \tag{9.40a}$$

Al sustituir en (9.37) se obtiene la ecuación que determina la evolución del operador de evolución:

$$i\hbar \frac{d\hat{S}(t)}{dt} = \hat{H}\hat{S}(t). \tag{9.40b}$$

El operador $\hat{S}(t - t_0)$ transforma el estado al tiempo t_0 en el estado al tiempo t. La ecuación (9.40a) es la forma abstracta que corresponde a expresiones integrales como la ecuación (5.21). Para obtener esta última a partir de (9.40a) multiplicamos a la izquierda por $\langle x|$ e introducimos en el lado derecho un desarrollo de la unidad en términos de la base $|x'\rangle$, $\int |x'\rangle\langle x'|\, dx' = 1$. Obtenemos así:

$$\langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|\hat{S}(t)|\psi_0\rangle = \int \langle x|\hat{S}(t)|x'\rangle\langle x'|\psi_0\rangle\, dx',$$

resultado que corresponde a la ecuación (5.21) con $\psi(x,t) = \langle x|\psi\rangle$ y $t' = 0$. De esta comparación se sigue que el propagador está dado por

$$K(x,t|x',t') = \langle x|\hat{S}(t-t')|x'\rangle = \langle x|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')}|x'\rangle, \tag{9.41}$$

como ya habíamos visto en un caso particular (problema ilustrativo 8.2). Una manera alternativa y conveniente de escribir el propagador se obtiene al insertar un par de desarrollos de la unidad y escribir

$$\begin{aligned} K(x,t|x',t') &= \sum_n \sum_{n'} \langle x|\ n\rangle\ \langle n|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t')}\ |n'\rangle\ \langle n'\ |x'\rangle \\ &= \sum_n \sum_{n'} e^{-\frac{i}{\hbar}E_{n'}(t-t')}\delta_{nn'}\varphi_n(x)\varphi^*_{n'}(x'), \end{aligned}$$

o sea

$$K(x,t|x',t') = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t-t')}\varphi_n(x)\varphi^*_n(x') = \sum_n \psi_n(x,t)\psi^*_n(x',t'),$$

que es la ecuación (5.22). En forma análoga podemos obtener a partir de (9.40a) la expresión (5.19); para ello desarrollamos el estado inicial $|\psi_0\rangle$ en términos de los eigenestados $|n\rangle$ del hamiltoniano

$$|\psi_0\rangle = \sum_n c_n|n\rangle, \tag{9.42}$$

donde

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle. \tag{9.43}$$

Ahora $|\psi(t)\rangle$ se escribe como

$$|\psi\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\sum_n c_n|n\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle. \tag{9.44}$$

Para escribir el último resultado se interpretó el operador $\hat{S}(t)$ en términos de su serie de potencias:

$$e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(-\frac{i}{\hbar}t\right)^k \hat{H}^k|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{1}{k!}\left(-\frac{i}{\hbar}t\right)^k E_n^k|n\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|n\rangle. \tag{9.45}$$

Al reescribir la ecuación (9.44) en la representación de coordenadas recuperamos la solución general (5.19). Este procedimiento es característico, pues expresiones como $e^{i\hat{H}t/\hbar}$ se interpretan siempre en términos de su desarrollo en serie de potencias. Llega a suceder que este desarrollo no es convergente; en tales casos, expresando la función de onda inicial en términos de las funciones propias del hamiltoniano (como se hizo aquí), se resuelve el problema, ya que el procedimiento es siempre legítimo si $\hat{S}(t)$ opera sobre eigenfunciones de $\hat{H}$.[9]

El operador de evolución $\hat{S}(t)$ es unitario. Esto es fácil de verificar, pues de (9.39) se sigue que la inversa de $\hat{S}$ es

$$\hat{S}^{-1} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$$

y que su adjunta es (dado que $\hat{H}$ es hermitiano)

$$\hat{S}^{\dagger} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t};$$

[9] Un ejemplo de una situación como la antes mencionada puede verse en O. L. J. Gijzeman y K. L. Naqui, *Am. J. Phys.* **47** (1979) 384.

comparando resultados vemos que

$$\hat{S}^\dagger = \hat{S}^{-1},$$

que es la propiedad de definición de un operador unitario. Por lo tanto, la evolución temporal de un sistema cuántico está dada por la acción de un operador unitario que actúa sobre el estado inicial. En mecánica clásica la evolución temporal de un sistema dinámico queda dada por una transformación canónica (es decir, una transformación que deja invariantes las ecuaciones canónicas). Es de interés por ello estudiar la relación que existe entre las transformaciones unitarias y las transformaciones canónicas en la mecánica cuántica.

Sea $\hat{U}$ un operador unitario,[10]

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}; \tag{9.47}$$

usamos $\hat{U}$ para transformar vectores de estado $|\psi\rangle$ en $|\psi'\rangle$, según la regla

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle. \tag{9.48}$$

Esta transformación preserva la normalización, pues

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle,$$

ya que $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}^{-1}\hat{U} = 1$. Ésta es una primera razón para seleccionar los operadores unitarios como los apropiados para transformar vectores de estado en vectores de estado. La transformación propuesta también modifica los operadores. Una manera simple de averiguar cómo definir esta modificación, se obtiene escribiendo el operador en la forma dada por la ecuación (8.44*b*), lo que da

$$\hat{F}' \equiv \sum_{ij} F'_{ij}|i'\rangle\langle j'| = \sum_{ij} F_{ij}|i'\rangle\langle j'| = \sum_{ij} F_{ij}\hat{U}|i\rangle\langle j|\hat{U}^\dagger = \hat{U}\left(\sum_{ij} F_{ij}|i\rangle\langle j|\right)\hat{U}^\dagger;$$

es decir, la ley de transformación del operador F es

$$\hat{F}' = \hat{U}\hat{F}U^\dagger. \tag{9.49}$$

Esta derivación es legítima sólo si la transformación no altera los elementos de matriz F_{ij}; pero en efecto, éste es el caso si la ecuación (9.49) es válida

$$F'_{ij} = \langle i'|\hat{F}'|j'\rangle = \langle i|\hat{U}^\dagger\hat{F}'\hat{U}|j\rangle = \langle i|\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger\hat{U}|j\rangle = \langle i|\hat{F}|j\rangle = F_{ij}, \tag{9.50}$$

por lo que hay consistencia. De hecho, de la exigencia de que los elementos de matriz sean invariantes frente a la transformación propuesta se sigue de inmediato, con ayuda de (9.50), que $\hat{F} = \hat{U}^\dagger\hat{F}'\hat{U}$. La invariancia de la norma encontrada antes es un caso particular de este importante resultado (tómese $\hat{F} = 1$ e $i = j$). De la propiedad de unitaridad $\hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$ se sigue que la inversa de la transformación (9.48)-(9.49) es

$$|\psi\rangle = \hat{U}^\dagger|\psi'\rangle, \qquad \hat{F} = \hat{U}^\dagger\hat{F}'\hat{U}. \tag{9.51}$$

[10] Algunas propiedades de los operadores unitarios se estudian en la sección 10.5.

Mostrar que las reglas de transformación establecidas mantienen invariante la forma de las leyes físicas es algo directo. Por ejemplo, consideremos la expresión $|\psi\rangle = \hat{F}|\varphi\rangle$; su transformada es

$$|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle = \hat{U}\hat{F}|\varphi\rangle = \hat{U}\hat{U}^\dagger\hat{F}'\hat{U}\hat{U}^\dagger|\varphi'\rangle = \hat{F}'|\varphi'\rangle,$$

que tiene exactamente la forma de la relación inicial $|\psi\rangle = \hat{F}|\varphi\rangle$. Mucho más importante es mostrar en particular la invariancia de las ecuaciones de movimiento frente a la transformación (9.48). Para ello multiplicamos la ecuación de movimiento

$$i\hbar\dot{\hat{A}} = [\hat{A}, \hat{H}] \tag{9.52a}$$

por $\hat{U}$ a la izquierda y por $\hat{U}^\dagger$ a la derecha, para obtener, desarrollando,

$$i\hbar\hat{U}\dot{\hat{A}}\hat{U}^\dagger = \hat{U}[\hat{A}, \hat{H}]\hat{U}^\dagger = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger - \hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger = \hat{A}'\hat{H}' - \hat{H}'\hat{A}',$$

lo que podemos reescribir en la forma

$$i\hbar\dot{\hat{A}}' = [\hat{A}', \hat{H}'], \tag{9.52b}$$

que muestra que la ecuación de movimiento no ha cambiado de forma. De esta misma demostración se sigue que las relaciones de conmutación también mantienen su forma y, por lo tanto, que las reglas de cuantización son invariantes frente a la transformación. De esta manera queda demostrado que las transformaciones unitarias realizadas con las reglas (9.48) para los vectores de estado y (9.49) para los operadores, dejan invariantes las ecuaciones canónicas de la mecánica cuántica. Desde esta perspectiva podemos decir, en general, que las transformaciones unitarias son el equivalente cuántico de las transformaciones canónicas (o, si se prefiere, desempeñan el papel de transformaciones canónicas en la mecánica cuántica). Ahora vemos que, en particular, la evolución temporal de los vectores de estado, descrita por las ecuaciones (9.40), es una transformación canónica.

Hemos visto que la importancia de las transformaciones unitarias en la mecánica cuántica radica en que la normalización de las funciones de onda y las leyes fundamentales de esta teoría resultan invariantes frente a ellas. A esto hay que agregar que también resultan ser la herramienta fundamental para hacer la transición de una representación a otra. Esto lo podemos ver de manera simple como sigue. Consideremos un operador $\hat{Q}$ cuyas funciones propias $\{u_\mu\}$ utilizamos para escribir el operador genérico $\hat{A}$ en la representación Q:

$$A_{\mu\nu} = \int u_\mu^* \hat{A} u_\nu \, dx. \tag{9.53a}$$

De manera similar, consideremos otro operador $\hat{R}$, con eigenfunciones $\{\varphi_m\}$, y escribamos $\hat{A}$ en la representación R:

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n \, dx. \tag{9.53b}$$

Sea $\hat{U}$ el operador que nos lleva de la representación Q a la R, es decir:

$$\varphi = \hat{U}u, \quad \text{o bien,} \quad \varphi_m = \sum_\lambda U_{\lambda m} u_\lambda. \tag{9.53c}$$

De esta última expresión se sigue de inmediato que

$$U_{\mu m} = \int u_\mu^* \varphi_m \, dx. \tag{9.53d}$$

Ahora podemos escribir por sustitución directa

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n \, dx = \sum_{\lambda\sigma} U_{\lambda m}^* U_{\sigma n} \int dx u_\lambda^* \hat{A} u_\sigma \\ &= \sum_{\lambda\sigma} U_{\lambda m}^* U_{\sigma n} A_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda\sigma} \left(\hat{U}^\dagger\right)_{m\lambda} A_{\lambda\sigma} U_{\sigma n} = \left(\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}\right)_{mn}, \end{aligned}$$

es decir,

$$\hat{A}_R = \hat{U}^\dagger \hat{A}_Q \hat{U}. \tag{9.53e}$$

De que la transformación $\hat{U}$ es unitaria podemos estar razonablemente seguros por el hecho de que las dos bases vinculadas por la transformación (9.53c) son ortonormales; esto podemos comprobarlo de manera directa con el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} \int \varphi_m^* \varphi_n \, dx = \delta_{mn} &= \sum_{\lambda\mu} U_{\lambda m}^* U_{\mu n} \int u_\lambda^* u_\mu \, dx \\ &= \sum_{\lambda\mu} U_{\lambda m}^* U_{\mu n} \delta_{\lambda\mu} = \sum_{\mu} U_{\mu m}^* U_{\mu n} = \sum_{\mu} \left(\hat{U}^\dagger\right)_{m\mu} U_{\mu n} = \left(\hat{U}^\dagger \hat{U}\right)_{mn}, \end{aligned} \tag{9.53f}$$

que muestra que $\hat{U}^\dagger \hat{U} = 1$. En forma análoga puede demostrarse que también es cierto que $\hat{U}\hat{U}^\dagger = 1$, lo que significa que $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, y $\hat{U}$ resulta unitario. Este mismo problema se vio antes de manera ligeramente diferente (véanse las ecuaciones 8.43) y su estudio se amplía en la sección 10.3.

El paso de la descripción de Schrödinger a la de Heisenberg, o viceversa, se realiza también con una transformación canónica, pues se obtiene mediante una aplicación inversa del operador de evolución (9.39), que "desevolucione" el vector de estado. Para ver esto aplicamos $\hat{S}^\dagger = \hat{S}^{-1}$ por la izquierda en (9.40), $|\psi\rangle = \hat{S}(t)|\psi_0\rangle$, para obtener

$$|\psi_H\rangle \equiv \hat{S}^\dagger |\psi\rangle = S^\dagger S |\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle. \tag{9.54}$$

En la descripción de Schrödinger $|\psi_S\rangle \equiv |\psi\rangle = |\psi(t)\rangle$ es el vector de estado, pues es solución de la ecuación (9.37), mientras que $|\psi_H\rangle$ representa el vector de estado en el esquema de Heisenberg, pues, como se sigue de la ecuación (9.54), está dado en *todo tiempo* por el estado inicial, es decir, no evoluciona (recuérdese que en la descripción de Heisenberg, la evolución temporal la llevan los operadores, mientras que en la de Schrödinger, lo hacen los vectores de estado). De acuerdo con (9.49) y (9.54), si $\hat{F}_S$ representa un operador en el esquema de Schrödinger, su expresión en la descripción de Heisenberg es

$$\hat{F}_H(t) = \hat{S}^\dagger \hat{F}_S \hat{S} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{F}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \tag{9.55a}$$

expresión de la que se sigue que, en general, $\hat{F}_H$ depende del tiempo y satisface (como ya hemos visto) la ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{d\hat{F}_H}{dt} = [\hat{F}_H, \hat{H}_H], \tag{9.55b}$$

que se obtiene al derivar (9.55) respecto del tiempo, y en donde hemos indicado de manera explícita que los operadores deben estar en la descripción de Heisenberg. Nótese que $\hat{H}_H = \hat{H}_S$.

Es interesante observar que en la física clásica también se puede hacer la descripción de la evolución de los sistemas en una versión *a la Schrödinger* (evolucionan las funciones, como puede ser la densidad de probabilidad en la mecánica estadística clásica, etc.), o en una versión *a la Heisenberg* (evolucionan las variables dinámicas). Para ver esto de manera simple consideremos la variable genérica A de un problema unidimensional de una partícula, con $A = A(q,p)$, para $t = 0$, limitándonos al caso de las funciones analíticas que se pueden expresar en la forma

$$A(q,p) = \sum_{n,m} \alpha_{nm} q^n p^m$$

(esta construcción se generaliza sin problema para N partículas y varias dimensiones). En el tiempo t podemos hacer el desarrollo

$$A(q(t),p(t)) = \sum_{n,m} \alpha_{nm} q^n(t) p^m(t)$$

o escribirlo alternativamente en términos de las variables q y p:

$$A_t(q,p) = \sum_{n,m} \alpha_{nm}(t) q^n p^m.$$

En el primer caso (descripción a la Heisenberg) representamos A como la función original de las *nuevas variables,* mientras que en el segundo (descripción a la Schrödinger) lo hacemos con una *nueva función* ($\alpha(t) \neq \alpha$ en general) de las variables originales. En el primer caso evolucionan las variables, pero *no* la función; en el segundo, evoluciona la función, pero *no* las variables. De las ecuaciones de movimiento se sigue (ahora para un número arbitrario de dimensiones) que:

$$\frac{\partial A_t}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial q_i} + F_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right) A_t(q,p) \equiv \hat{L} A_t(q,p),$$

donde $\hat{L}$ es el operador de Liouville. Suponiendo que esta ecuación es integrable se puede escribir formalmente, para fuerzas independientes del tiempo,

$$A_t(q,p) = \left[e^{(t-t_0)\hat{L}} A \right](q,p) = A(q(t),p(t)),$$

resultado que establece la conexión entre ambas descripciones.

*9.6. Relación entre integrales de movimiento y simetrías

9.6.1. El teorema de Noether en la mecánica clásica

En la dinámica clásica existe una conexión simple entre las transformaciones infinitesimales del sistema de coordenadas que dejan invariante el hamiltoniano y las constantes de movimiento. Por ejemplo, la transformación infinitesimal de la

coordenada generalizada q_i en $q_i + \delta q_i$ transforma el hamiltoniano H en $H + \delta H$, donde $\delta H = (\partial H/\partial q_i)\delta q_i$; si el hamiltoniano es invariante frente a esta transformación infinitesimal, deberá cumplirse que $\partial H/\partial q_i = 0$ y de la ecuación de Hamilton $\dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i$ se sigue que p_i es una constante de movimiento. Vemos que la propiedad de simetría del hamiltoniano, que lo hace invariante frente a la transformación infinitesimal de la coordenada q_i, implica una dinámica tal que el momento canónico conjugado p_i resulta una constante del movimiento. Esta simetría ocurre en particular si H no depende de q_i (a la que se le llama entonces coordenada ignorable); resulta así que el momento asociado a una coordenada ignorable se conserva. Por ejemplo, tomando $q_i = x$, concluimos que la homogeneidad espacial del hamiltoniano de partícula libre $H = p_x^2/2m$ implica la conservación del momento lineal p_x. Análogamente, la conservación del momento angular es una consecuencia de la isotropía del hamiltoniano, que lo hace invariante frente a una rotación infinitesimal del sistema de coordenadas.

En la mecánica clásica, la relación que existe entre las invariancias del sistema frente a transformaciones infinitesimales de sus coordenadas (incluyendo posiblemente el tiempo) y las integrales (o constantes) de movimiento se expresa mediante el *teorema de Noether*. La versión más frecuente de este teorema en el ámbito de la mecánica clásica conecta las invariancias de la integral de acción con las leyes de conservación, y puede considerarse como una receta para construir las integrales de movimiento a partir de la identificación de las simetrías de la acción. La derivación detallada del teorema puede consultarse en los correspondientes textos de mecánica; aquí nos concretaremos a enunciar el resultado del caso más simple, es decir, el de sistemas discretos. Si el lagrangiano del sistema está dado por $L = \sum_k p_k \dot{q}_k - H$, donde $H = H(q_k, p_k)$ es el hamiltoniano, q_k las coordenadas generalizadas y $p_k = \partial L/\partial \dot{q}_k$ los correspondientes momentos canónicos conjugados, la acción es

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L\, dt = \int_{t_1}^{t_2} \left(\sum_k p_k dq_k - H\, dt \right).$$

El teorema de Noether establece (en una de sus versiones) que si la acción S permanece invariante frente a la transformación infinitesimal arbitraria $q_k \to q_k + \delta q_k, t \to t + \delta t$, entonces se cumple que[11]

$$\sum_k p_k \delta q_k - H \delta t = \text{const.} \tag{9.56}$$

Vamos a extraer algunas consecuencias simples de este teorema.

a) Si la acción es invariante frente a una traslación infinitesimal del origen del tiempo se cumple que $\delta t = \text{const.}$, $\delta q_k = 0$ y de (9.56) se sigue la ley de conservación de la energía en la forma $H = \text{const.}$

[11] El teorema admite diversas generalizaciones. Una de ellas se sigue al considerar que dos lagrangianos que difieren por la derivada temporal $\dot{F}$ de una función $F(q,t)$ arbitraria son equivalentes (en el sentido de que conducen a las mismas ecuaciones de movimiento). Luego, la transformación en cuestión puede agregar a la constante en la ecuación (9.56) un término de la forma $\delta F(q,t)$.

b) Si la acción es invariante frente a la traslación infinitesimal del origen de coordenadas $\delta x_i = \text{const.}$, $\delta t = 0$, y se cumple que $\sum_k p_k \delta q_k = \text{const}$. Esto lo podemos poner a primer orden en la forma

$$\sum_k p_k \delta q_k = \sum_{i,k} p_k \frac{\partial q_k}{\partial x_i} \delta x_i \equiv \sum_i p_i \delta x_i = \text{const.}$$

donde hemos puesto

$$p_i = \sum_k p_k \frac{\partial q_k}{\partial x_i}.$$

Luego se concluye la ley de conservación del momento en la forma $p_i = \text{const.}$

c) Finalmente, la invariancia de la acción frente a la rotación infinitesimal alrededor del eje Oz definida con $\delta t = 0,\ \delta x = y\delta\theta,\ \delta y = -x\delta\theta,\ \delta z = 0,\ \delta\theta = \text{const.}$, significa que

$$\sum_k p_k \delta q_k = p_x y \delta\theta - p_y x \delta\theta \equiv -L_z \delta\theta = \text{const.}$$

resultado que establece la conservación de la componente z del momento angular definida como $L_z = xp_y - yp_x$.

Una versión cuántica de los resultados anteriores se obtiene, como hemos visto, al considerar las ecuaciones de movimiento. Por ejemplo, de

$$i\hbar\dot{\hat{p}}_i = [\hat{p}_i, \hat{H}]$$

se sigue que si $\hat{p}_i$ conmuta con el hamiltoniano —y para ello basta que $\hat{H}$ sea invariante frente a translaciones espaciales—,[12] entonces $\hat{p}$ se conserva. El análisis anterior muestra, sin embargo, que en general debe ser posible conectar estos resultados con transformaciones que dejan invariante el hamiltoniano, es decir, con transformaciones de simetría del hamiltoniano.

9.6.2. Simetrías y leyes de conservación en la mecánica cuántica

Sea $\hat{G}$ un operador hermitiano con el que construimos el operador unitario $\hat{U}$:

$$\hat{U} = e^{i\alpha\hat{G}}, \tag{9.57}$$

en donde α es un parámetro real; si tomamos $\alpha \to \delta\alpha$ como un infinitesimal por el momento, podemos escribir a primer orden

$$\hat{U} = 1 + i\delta\alpha\hat{G}. \tag{9.58}$$

A $\hat{G}$ se le llama *generador de la transformación* infinitesimal $\hat{U}$ y $\delta\alpha$ es el *parámetro* de la transformación. Si $\hat{H}$ es el hamiltoniano inicial, el hamiltoniano transformado $\hat{H}_U$ es, según la ecuación (9.49), y desarrollando hasta términos de primer orden,

$$\hat{H}_U = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1} = (1 + i\delta\alpha\hat{G})\hat{H}(1 - i\delta\alpha\hat{G}) = \hat{H} + i\delta\alpha(\hat{G}\hat{H} - \hat{H}\hat{G}),$$

[12] Si H es invariante frente a traslaciones espaciales, se cumple que $H(x) = H(x + \Delta x)$, es decir, que $\partial H/\partial x = 0$ y entonces $(\hat{p}H) = 0$. Por lo tanto, $\hat{p}\hat{H}\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\hat{H}\psi = -i\hbar\hat{H}\frac{\partial}{\partial x}\psi = \hat{H}\hat{p}\psi$ y se cumple que $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$ (observación sugerida por R. Morones).

o bien

$$\hat{H}_U = \hat{H} + \delta\hat{H} = \hat{H} + i\delta\alpha[\hat{G}, \hat{H}]. \tag{9.59}$$

Para que esta transformación deje invariante el hamiltoniano, es decir, para que $\hat{H}_U = \hat{H}$, se requiere que $\delta H = i\delta\alpha[\hat{G}, \hat{H}] = 0$, y puesto que $\delta\alpha \neq 0$, se sigue que

$$[\hat{G}, \hat{H}] = 0. \tag{9.60}$$

Pero esto significa, como hemos visto, que $\hat{G}$ se conserva. Por lo tanto, *los operadores que representan constantes de movimiento del sistema generan transformaciones infinitesimales unitarias que dejan invariante su hamiltoniano.* O alternativamente, si el hamiltoniano es invariante frente a una transformación infinitesimal unitaria, entonces el generador de la transformación es una integral de movimiento. Por ejemplo, si el hamiltoniano es homogéneo respecto de las coordenadas espaciales, será invariante frente a una traslación infinitesimal y el momento se conservará; en este caso, el generador de la transformación es el operador de momento, como veremos más adelante, que aparece así como generador de traslaciones infinitesimales. O bien, la isotropía espacial del hamiltoniano garantizará su invariancia frente a rotaciones infinitesimales generadas por el operador de momento angular, el cual se conservará, etc. El conjunto de operadores que conmutan con el hamiltoniano forma un grupo, que es llamado *grupo de la ecuación de Schrödinger.*[13]

Es posible generalizar el argumento anterior al caso de transformaciones unitarias finitas. Para ello, consideremos un operador $\hat{G}$ hermitiano que conmuta con el hamiltoniano, por lo que $\hat{G}$ corresponde a una cantidad que se conserva. El operador $\hat{G}$ genera una transformación continua de simetría $\hat{U}_\alpha = e^{i\alpha\hat{G}}$, frente a la cual el hamiltoniano $\hat{H}$ es invariante, pues de (9.60) se sigue que

$$\hat{H}_\alpha = \hat{U}_\alpha\hat{H}\hat{U}^\dagger{}_\alpha = \hat{H}\hat{U}_\alpha\hat{U}^\dagger_\alpha = \hat{H}.$$

Con esto verificamos que todo operador que conmuta con el hamiltoniano —y corresponde por lo tanto a una cantidad que se conserva— genera una transformación continua de simetría del hamiltoniano. Alternativamente, podemos decir que *operadores unitarios cuyos generadores se conservan generan transformaciones de simetría del hamiltoniano.* Nótese que la inversa no es verdadera: el generador de una transformación finita de simetría del hamiltoniano no necesariamente conmuta con éste.

Es fácil mostrar que las transformaciones de simetría del hamiltoniano (independientes del tiempo) transforman los vectores de estado en vectores de estado del mismo hamiltoniano. En efecto, a partir de

$$i\hbar\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi\rangle = \hat{H}_U|\psi\rangle = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger|\psi\rangle$$

se sigue que

$$i\hbar\hat{U}^\dagger\frac{d|\psi\rangle}{dt} = i\hbar\frac{d\hat{U}^\dagger|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}\hat{U}^\dagger|\psi\rangle,$$

[13] Un conjunto de operadores forma un grupo si contiene: I) el operador identidad; II) los operadores "producto" $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ para cada operador $\hat{A}$ y $\hat{B}$ del conjunto; III) el operador inverso $\hat{A}^{-1}$ para cada operador $\hat{A}$ del conjunto, tal que $\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{1}$. En los problemas (8.7) y (8.8) se vio que si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan con $\hat{H}$, entonces también conmutan con $\hat{H}$ los operadores $\hat{A}\hat{B}$, $\hat{B}\hat{A}$, $\hat{A}^{-1}$, $\hat{B}^{-1}$; además, es obvio que $\hat{H}$ conmuta con $\hat{1}$. Luego, el conjunto de operadores que conmutan con $\hat{H}$ forma en efecto un grupo.

es decir, $\hat{U}^\dagger|\psi\rangle$ es solución de la misma ecuación que satisface $|\psi\rangle$. Con frecuencia el argumento se invierte definiendo la transformación de simetría del sistema con $|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle, \hat{U}$ independiente del tiempo, y tanto$|\psi'\rangle$ como $|\psi\rangle$ son soluciones de la misma ecuación de Schrödinger; en otras palabras, $\hat{U}$ transforma una solución en otra solución. De aquí se sigue la cadena de igualdades

$$i\hbar\frac{d\hat{U}|\psi\rangle}{dt} = \hat{H}\hat{U}|\psi\rangle = i\hbar\hat{U}\frac{d|\psi\rangle}{dt} = \hat{U}\hat{H}|\psi\rangle,$$

de la que resulta $\hat{H}\hat{U} = \hat{U}\hat{H}$ y $\hat{U}$ corresponde a una integral de movimiento. Se concluye con esto que los operadores unitarios que representan simetrías del sistema independientes del tiempo conmutan con el hamiltoniano y son simetrías del propio hamiltoniano.

Es posible generalizar aún el resultado anterior para incluir transformaciones de simetría discretas, de las que más adelante estudiaremos un ejemplo. Para ello, consideremos una vez más un operador $\hat{G}$ que conmuta con $\hat{H}$, $\hat{G}\hat{H} = \hat{H}\hat{G}$ y que tiene inversa $\hat{G}^{-1}$. Aplicando $\hat{G}^{-1}$ a la expresión anterior obtenemos

$$\hat{H} = \hat{G}^{-1}\hat{H}\hat{G}, \tag{9.61}$$

que muestra que $\hat{H}$ es invariante frente a una transformación de similitud efectuada con el operador $\hat{G}$. En el caso en que $\hat{G}$ es unitaria, la transformación anterior se convierte en una transformación de simetría, $\hat{H} = \hat{H}_G$. Nótese que el argumento es reversible, por lo que si $\hat{G}$ genera una transformación de simetría del hamiltoniano, entonces $\hat{G}$ es una integral de movimiento. Esta derivación es independiente del carácter continuo o discreto de la transformación, por lo que se aplica en ambos casos.

Hasta aquí nos hemos ocupado sólo de los cambios que la transformación induce en el hamiltoniano del sistema, pero no es complicado estudiar el caso general. Sea $\hat{F}$ una variable dinámica genérica; una transformación infinitesimal unitaria la cambia a $\hat{F}' = \hat{F} + \delta\hat{F}$ con $\hat{F}'$ dada por la ecuación (9.49) y $\hat{U}$ por (9.58), por lo que obtenemos

$$\hat{F}' = \hat{F} + \delta\hat{F} = \hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger = (1 + i\delta\alpha\hat{G})\hat{F}(1 - i\delta\alpha\hat{G}) = \hat{F} + i\delta\alpha(\hat{G}\hat{F} - \hat{F}\hat{G}),$$

es decir

$$\delta\hat{F} = i\delta\alpha[\hat{G}, \hat{F}], \tag{9.62a}$$

en donde $\hat{G}$ es el generador de la transformación infinitesimal con parámetro $\delta\alpha$,

$$\hat{U} = 1 + i\delta\alpha\hat{G}. \tag{9.62b}$$

La ecuación (9.62a) —que con frecuencia se escribe en la forma de una derivada funcional $\delta\hat{F}/\delta\alpha = i[\hat{G}, \hat{F}]$— es importante, pues establece la relación general entre la variación $\delta\hat{F}$ de una variable dinámica cualquiera $\hat{F}$ y el generador $\hat{G}$ de la transformación infinitesimal aplicada. En particular, si consideramos $\hat{G}$ igual al hamiltoniano del sistema y $\delta\alpha = \delta t/\hbar$ (como se sigue de un análisis dimensional), recuperamos la ecuación de evolución $i\hbar\delta\hat{F}/\delta t = i\hbar\dot{\hat{F}} = [\hat{F}, \hat{H}]$, resultado que muestra una vez más que el hamiltoniano es el generador de las translaciones

temporales —y, por tanto, de la evolución del sistema—. Más adelante retomaremos este punto.

Tomemos como ilustración el hamiltoniano de partícula libre, $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$, para el cual $[\hat{p}, \hat{H}] = 0$. Esto dice que $\hat{p}$ es generador de una transformación de simetría de $\hat{H}$, dada por

$$x' = x - i\delta\alpha[x, p] = x + \hbar\delta\alpha = x + \text{const.}, \qquad p' = p - i\delta\alpha[p, p] = p,$$

es decir, se trata de una traslación espacial infinitesimal que deja invariantes a p y H, generada por $\hat{p}$.

Pasamos ahora al estudio detallado de algunos casos particulares de especial interés para redondear los resultados hasta aquí obtenidos. Supóngase un hamiltoniano independiente de la posición del origen de las coordenadas; éste es el caso, por ejemplo, de interacciones entre las partículas del sistema que dependen sólo de sus distancias relativas. Si el origen de coordenadas se desplaza por el vector infinitesimal constante $\delta\mathbf{a}$, el hamiltoniano no se modifica, lo que implica que el vector de momento total se conserva. Éste no es sino el resultado anterior, que establece que una transformación unitaria infinitesimal con generador proporcional a $\hat{\mathbf{p}}$ debe corresponder a un desplazamiento infinitesimal del sistema de coordenadas.[14] Para mostrar explícitamente que esto es lo que ocurre, construimos el operador unitario

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{a}} = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}; \tag{9.63}$$

y lo aplicamos al vector de estado $\psi(\mathbf{r})$, lo que da

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = (1 - i\delta\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}}/\hbar)\psi(\mathbf{r}) = (1 - \delta\mathbf{a}\cdot\nabla)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\mathbf{a}\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}),$$

es decir,

$$\hat{T}_{\delta\mathbf{a}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{a}), \tag{9.64}$$

resultado que muestra en efecto, que el operador $\hat{\mathbf{p}}$ es el generador de traslaciones infinitesimales. Para construir una traslación finita por la cantidad $\mathbf{a}$ aplicamos $\hat{T}_{\delta\mathbf{a}}$ n veces sucesivas, de tal forma que sea posible escribir $\delta\mathbf{a} = \mathbf{a}/n$ con n suficientemente grande. Ahora tenemos

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = (\hat{T}_{\mathbf{a}/n})^n \approx \left(1 - \frac{i}{\hbar}\hat{\mathbf{p}}\cdot\frac{\mathbf{a}}{n}\right)^n,$$

y pasando al límite $n \to \infty$ mediante la fórmula

$$\lim_{n\to\infty}\left(1 + \frac{x}{n}\right)^n = e^x,$$

obtenemos el operador de traslaciones finitas:[15]

$$\hat{T}_{\mathbf{a}} = e^{-i(\mathbf{a}\cdot\hat{\mathbf{p}})/\hbar}. \tag{9.65}$$

[14] Pueden lograrse resultados equivalentes desplazando el sistema físico sin modificar el sistema de referencia.

[15] Al procedimiento seguido para derivar $\hat{T}_a$ a partir de $T_{\delta a}$ se le llama *exponenciación*.

Aplicaremos ahora la misma idea a los desplazamientos temporales. Si el hamiltoniano es explícitamente independiente del tiempo, entonces conmuta con el operador de derivación temporal:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{H}\psi(t) = \hat{H}\frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

En este caso la energía se conserva y los operadores $\hat{E}$ y $\hat{H}$ conmutan, con $\hat{E} = i\hbar\partial/\partial t$. Esto significa que el operador $\hat{E}$ es el generador de traslaciones infinitesimales en el tiempo, lo que podemos comprobar como sigue. Construimos el operador

$$\hat{T}_{\delta t} = 1 - i\delta\alpha\hat{E} \tag{9.66}$$

y lo aplicamos al estado $\psi(t)$, para obtener

$$\hat{T}_{\delta t}\psi(t) = (1 - i\delta\alpha\hat{E})\psi = \left(1 + \delta\alpha\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi,$$

es decir,

$$\hat{T}_{\delta t}\psi(t) = \psi(t + \delta\alpha\hbar). \tag{9.67}$$

Si ponemos $\delta\alpha = -\delta t/\hbar$ obtenemos finalmente

$$\hat{T}_{\delta t}\psi(t) = \psi(t - \delta t), \tag{9.68}$$

resultado que muestra que el operador

$$\hat{T}_{\delta t} = 1 + (i/\hbar)\delta t\hat{E} \tag{9.69}$$

genera el desplazamiento temporal δt. La traslación temporal por la cantidad finita τ se obtiene siguiendo el método anterior; y resulta

$$\hat{T}_{\tau} = e^{i\tau\hat{E}/\hbar}. \tag{9.70}$$

Usaremos ahora estas ideas, pero aplicándolas en sentido inverso, para construir el operador de momento angular orbital, que *definimos* como el generador de rotaciones infinitesimales. El hamiltoniano de un sistema isotrópico con interacciones centrales es invariante frente a rotaciones infinitesimales $\hat{T}_{\delta\varphi}$ alrededor de un eje en dirección arbitraria $\hat{\mathbf{n}}$ que pasa por el origen. Si $\delta\varphi$ es el ángulo de rotación infinitesimal, escribimos

$$\delta\varphi = \hat{\mathbf{n}}\delta\varphi.$$

Si aplicamos este operador en $\psi(\mathbf{r})$ y usamos la fórmula $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}\times\mathbf{c} = \mathbf{a}\times\mathbf{b}\cdot\mathbf{c}$, obtenemos

$$\hat{T}_{\delta\varphi}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\varphi\times\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \delta\varphi\times\mathbf{r}\cdot\nabla\psi = (1 - \delta\varphi\cdot\mathbf{r}\times\nabla)\psi(\mathbf{r}).$$

Si, como se propuso, identificamos el generador de rotaciones infinitesimales como el operador de momento angular, al cual denotaremos con $\hat{\mathbf{L}}$, podemos escribir $\hat{T}_{\delta\varphi}$ en la forma

$$\hat{T}_{\delta\varphi} = 1 + i\delta\alpha\cdot\hat{\mathbf{L}}.$$

Si lo aplicamos en $\psi(\mathbf{r})$ y lo comparamos con el resultado anterior, vemos que

$$i\delta\alpha\cdot\hat{\mathbf{L}} = -\delta\varphi\cdot\mathbf{r}\times\nabla = -\frac{i}{\hbar}\delta\varphi\cdot(\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}});$$

y al escribir el parámetro $\delta\alpha$ como

$$\delta\alpha = -\frac{\delta\varphi}{\hbar},$$

$\hat{T}_{\delta\varphi}$ toma la forma

$$\hat{T}_{\delta\varphi} = 1 - \frac{i}{\hbar}\delta\varphi\cdot\hat{\mathbf{L}}, \tag{9.71}$$

donde

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}. \tag{9.72}$$

Vemos que el operador de momento angular orbital puede expresarse en términos de $\mathbf{r}$ y $\hat{\mathbf{p}}$ precisamente como se define en la teoría clásica. A partir de (9.71) se sigue que el operador que efectúa una rotación finita del sistema de coordenadas alrededor del eje $\hat{\mathbf{n}}$ por el ángulo φ es

$$\hat{T}_{\hat{n}}(\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\varphi\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}\right). \tag{9.73}$$

Para completar el ejemplo, apliquemos la ecuación (9.62b) (notando el cambio en el signo de $\delta\alpha$) al operador $\hat{G} = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \hat{L}_z$ que acabamos de construir. Tenemos

$$\begin{aligned} x' &= x + i\delta\alpha[\hat{x},\hat{L}_z] = x + i\delta\alpha\left[x(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) - (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x)x\right] \\ &= x + i\delta\alpha y[-x\hat{p}_x + \hat{p}_x x] = x + \hbar\delta\alpha y = x - \epsilon y, \end{aligned}$$

donde hemos puesto $\epsilon = -\hbar\delta\alpha$. Análogamente se obtiene

$$y' = y + \epsilon x, \qquad z' = z.$$

Además,

$$\begin{gathered} p'_x = \hat{p}_x + i\delta\alpha[\hat{p}_x,\hat{L}_z] = \hat{p}_x + i\delta\alpha[\hat{p}_x x - x\hat{p}_x]p_y = \hat{p}_x + \hbar\delta\alpha\hat{p}_y = \hat{p}_x - \epsilon\hat{p}_y, \\ p'_y = \hat{p}_y + \epsilon\hat{p}_x, \qquad p'_z = \hat{p}_z. \end{gathered}$$

Estos resultados hacen explícito que el operador $\hat{L}_z$ es el operador de rotaciones alrededor del eje Oz, como era de esperarse.[16]

[16] Los resultados anteriores pueden utilizarse para obtener otras conclusiones importantes. Por un lado, está claro que la ley de transformación usada $x \to x' = x + (\hbar\delta\alpha)\, y$ debida a una rotación infinitesimal alrededor del eje Oz se aplica a cualquier operador vectorial, lo que conduce a escribir, más en general, que

$$\hat{A}_x \to \hat{A}'_x = \hat{A}_x + (\hbar\delta\alpha)\,\hat{A}_y = \hat{A}_x + i\delta\alpha\left[\hat{A}_x,\hat{L}_z\right],$$

de donde se sigue que debe cumplirse que

$$\left[\hat{L}_z,\hat{A}_x\right] = i\hbar\hat{A}_y.$$

Nótese que en los casos analizados el generador de la transformación es la variable canónica conjugada de la variable transformada. De hecho, esta relación puede usarse para definir las parejas de variables canónicas conjugadas. No es difícil relacionar este resultado con la estructura de los conmutadores de las variables involucradas, pero el desarrollo de esta observación se deja al lector.

Ecuaciones como la (9.64), (9.68), etc., son la expresión de una ley general que puede enunciarse como sigue. Sea $\hat{R}$ la matriz que efectúa la transformación lineal de coordenadas, $\hat{\mathbf{r}}' = \hat{R}\mathbf{r}$; entonces el operador $\hat{U}_R$ asociado a la transformación $\hat{R}$ se define de tal modo que se cumple:

$$\hat{U}_R\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}), \tag{9.74}$$

en donde $\varphi(\mathbf{r})$ es una función arbitraria de $\mathbf{r}$. Esta relación se aplica tanto a transformaciones discretas como continuas. Nótese que en la derivación anterior del operador de momento angular hicimos un uso intuitivo de ella. La demostración de (9.74) es directa, pues se deriva de considerar que el valor de la nueva función en el punto transformado es el mismo que el de la función inicial en el punto original, $\varphi'(x') = \varphi(x) = \varphi(\hat{R}^{-1}x')$; como a su vez $\varphi'(x') = \hat{U}_R\varphi(x')$, se sigue, suprimiendo las primas de la variable, que $\hat{U}_R\varphi(x) = \varphi(\hat{R}^{-1}x)$.

Veremos ahora un ejemplo de transformación de simetría discreta. Un caso muy importante es el del operador $\hat{P}$ de paridad, que produce la reflexión especular de las coordenadas x_i respecto del origen o, más en general, la reflexión de los vectores polares (como $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$) alrededor del origen, dejando sin modificar los vectores axiales (como $\mathbf{L}$, véase la nota 18). $\hat{P}$ es un operador unitario tal que $\hat{P}^2 = 1$ (pues dos reflexiones espaciales sucesivas transforman el espacio en sí mismo). Al multiplicar esta igualdad por $\hat{P}^{-1}$ y al tomar en cuenta que $\hat{P}$ es unitario, se obtiene $\hat{P}^2\hat{P}^{-1} = \hat{P}^{-1} = \hat{P} = \hat{P}^\dagger$ y $\hat{P}$ resulta también autoadjunto.[17] Por definición $\hat{P}$ satisface las siguientes relaciones:[18]

$$\mathbf{r}_P \equiv \hat{P}\mathbf{r}\hat{P} = -\mathbf{r}, \tag{9.75a}$$

Si observamos que en esta expresión los índices están en orden cíclico, podemos escribir más en general

$$\left[\hat{L}_i, \hat{A}_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{A}_k.$$

Esta ley expresa los conmutadores de un vector cualquiera y el operador de momento angular. De hecho, con frecuencia se le utiliza como la *definición* de un *operador vectorial,* como el operador de tres componentes que satisface estas reglas de conmutación. En particular, el momento angular es un operador vectorial, por lo que al aplicarle esta regla con $\hat{A}_i = \hat{L}_i$ se obtiene la regla de conmutación de las componentes del operador de momento angular:

$$\left[\hat{L}_i, \hat{L}_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k.$$

En la sección 12.9 tendremos oportunidad de revisar y utilizar ampliamente estas reglas.

[17] Esto vale para todo operador hermitiano con cuadrado igual a 1, que resulta unitario.

[18] Además, como el operador de momento angular es $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, se cumple que $\hat{\mathbf{L}}_P = \hat{P}\hat{\mathbf{L}}\hat{P} = \hat{\mathbf{L}}$, es decir, es invariante frente a una reflexión especular de las coordenadas. Vectores que se transforman como $\mathbf{r}$ o $\mathbf{p}$ (cambian el signo de sus componentes frente a la reflexión especular) son *vectores polares,* mientras que el momento angular (o el espín, o el campo magnético $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$) son ejemplos de *vectores axiales* o *pseudovectores.* Las componentes de estos últimos no cambian su signo con la reflexión especular generada por $\hat{P}$.

$$\mathbf{p}_P \equiv \hat{P}\mathbf{p}\hat{P} = -\mathbf{p}. \tag{9.75b}$$

Cuando $\hat{P}$ actúa sobre una función de las coordenadas, se obtiene

$$\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = a\psi(-\mathbf{r}), \tag{9.76}$$

en donde debe cumplirse que $a^2 = 1$.[19] El resultado anterior es inmediato si se observa que $\hat{P}\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r}|\, \hat{P}\, |\psi\rangle = \langle -\mathbf{r}|\, \psi\rangle$. El operador $\hat{P}$ conmuta con el hamiltoniano cuando $\hat{H}(-\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r})$, es decir, cuando el sistema es invariante frente a una reflexión especular respecto del origen (partícula libre, potenciales centrales, etc.). En estos casos, la paridad es una integral de movimiento y el eigenvalor de $\hat{P}$ se conserva durante la evolución del sistema. Ésta claro que los posibles eigenvalores de $\hat{P}$ son ± 1; en efecto, al aplicar el operador $\hat{P}$ a la ecuación (9.76) obtenemos que

$$\hat{P}^2\psi(\mathbf{r}) = \hat{P}a\psi(-\mathbf{r}) = a^2\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r});$$

por lo tanto

$$\hat{P}^2 = 1, \tag{9.77}$$

de donde es inmediato que $\langle \hat{P}\rangle = +1$ y -1. Se dice que las funciones propias de $\hat{P}$ con valor propio $+1$ tienen paridad par; de las funciones con eigenvalor -1 de $\hat{P}$ se dice que poseen paridad impar. Más adelante tendremos oportunidad de utilizar el operador de paridad.

La operación usualmente llamada de *inversión temporal,* que más apropiadamente debería llamarse de inversión del movimiento, se define mediante las relaciones ($\hat{\mathbf{J}}$ es el operador de momento angular total):

$$\hat{T}\hat{\mathbf{r}}\hat{T}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}, \qquad \hat{T}\hat{\mathbf{p}}\hat{T}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}}, \qquad \hat{T}\hat{\mathbf{J}}\hat{T}^{-1} = -\hat{\mathbf{J}}.$$

Para que las relaciones fundamentales de conmutación no cambien ante la inversión temporal se requiere que $\hat{T}$ sea un operador *antilineal* y *antiunitario*.[20] Esto dificulta mucho la definición de la acción de este operador sobre los bras y complica su teoría. Por esta razón no avanzaremos más aquí este tema.

9.7. Vida media de los estados excitados

Como tendremos oportunidad de comprobar más adelante, el hecho mismo de que un sistema atómico pueda interactuar con el campo electromagnético implica que

[19] Cuando $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda de una partícula determinada, la constante a expresa una propiedad de tal partícula y debe determinarse por vía experimental (o, en su caso, con la teoría correspondiente). Como se verá más adelante, una rotación de 2π no cambia la función de onda de los bosones (partículas de espín entero), por lo que es apropiado poner $a^2 = 1$, lo que da $a = \pm 1$. La función de onda de partículas con espín semientero es invariante sólo frente a rotaciones de 4π, por lo que $a^4 = 1$, que acepta las soluciones $\pm 1, \pm i$. Por ejemplo, los piones $\pi^0, \pi^\pm$ tienen espín cero y paridad -1, por lo que se dice que son partículas *pseudoescalares.*

[20] Un operador $\hat{F}$ es antilineal si se cumple que

$$\hat{F}\left(a\,|\varphi\rangle + b\,|\psi\rangle\right) = a^*\hat{F}\,|\varphi\rangle + b^*\hat{F}\,|\psi\rangle\,.$$

Por otro lado, considere el operador $\hat{K}$ de conjugación, $\hat{K}\varphi = \varphi^*$ para una φ arbitraria. Es fácil convencerse de que $\hat{K}$ es un operador antilineal. El producto de $\hat{K}$ por un operador unitario es antiunitario; en particular, $\hat{K}$ es antiunitario.

sus estados excitados no son estables, es decir, que el sistema aislado decae al estado base emitiendo la energía excedente en forma de radiación electromagnética, aun en ausencia de un campo externo. A este fenómeno se le llama *decaimiento espontáneo*. Podemos convencernos fácilmente de que el decaimiento espontáneo ocurre de manera natural considerando un volumen de un gas excitado que se dejara en reposo en el espacio vacío; sabemos por experiencia (y por las leyes elementales de la termodinámica) que de inmediato empezará a desexcitarse emitiendo la energía en exceso, hasta alcanzar su estado base.

Sin embargo, este decaimiento "espontáneo" de los estados excitados de los sistemas cuánticos no se puede analizar con los métodos de la mecánica cuántica, pues ésta predice que los eigenestados del hamiltoniano son *todos* estacionarios, es decir, de vida media infinita. En la realidad sucede que *sólo* el estado base es estacionario, mientras que los estados excitados tienen vidas medias finitas. Esta contradicción se puede entender de la siguiente manera. La teoría que proporciona una descripción completa de los sistemas cuánticos es la electrodinámica cuántica; la mecánica cuántica puede considerarse como una aproximación a esta teoría, y se obtiene al despreciar las propiedades cuánticas del campo de radiación. Es precisamente al hacer esta aproximación cuando los estados excitados cuasiestables vienen a ser descritos como estacionarios. Como no estamos en condiciones de tratar el problema con los métodos de la electrodinámica cuántica, vamos a usar algunos argumentos heurísticos y semiclásicos como guía para estudiar la vida media de los estados excitados. En su momento, compararemos (y ajustaremos) nuestro resultado con la predicción de la electrodinámica cuántica. Iniciaremos la discusión del tema familiarizándonos con una elegante deducción de la distribución de Planck propuesta por Einstein como argumento adicional a favor de su teoría fotónica del campo de radiación y que representa una excelente introducción intuitiva al tema, pues se trata de un estudio estadístico del equilibrio entre materia y radiación.[21]

Considérese un conjunto de átomos que, por razones de simplicidad en la exposición, suponemos que poseen sólo dos niveles discretos m y n, con $E_n > E_m$; el sistema se encuentra inmerso en un campo de radiación electromagnética.[22] La interacción campo-átomo produce continuamente transiciones entre los estados m y n; por el resto, cada átomo se encuentra en alguno de sus dos posibles estados estacionarios. Supóngase que se ha alcanzado una situación de equilibrio a la temperatura T, en la cual existen N_n y N_m átomos en los estados n y m, respectivamente, y el campo tiene la densidad espectral $\rho(\omega, T)$. Sabemos que la densidad debe ser precisamente la que corresponde a la distribución de Planck; trataremos de comprender esto a partir de consideraciones estadísticas muy generales.

Las transiciones atómicas del estado inferior m al n corresponden al caso en que el átomo absorbe energía del campo y se excita. Como estos procesos sólo pueden darse en presencia del campo, Einstein propuso escribir el número medio dn_{abs}, de ellos que se producen en el tiempo dt en la forma

$$dn_{\text{abs}} = N_m B_{mn} \rho(\omega, T)\, dt. \tag{9.78}$$

Esta expresión dice que dn_{abs}/dt es proporcional al número de átomos N_m que se encuentran en el estado inferior, listos para absorber energía, y que sólo las compo-

[21] Una derivación cuántica de la ley de Planck se da en la sección 21.4.

[22] La teoría de los átomos de dos niveles se estudia en el problema ilustrativo 21.8 y en los problemas PXVII.30 y PXXI.31.

nentes del campo de frecuencia ω son efectivas para la absorción (a esta propiedad se le llama *balance detallado,* pues conduce a una condición de equilibrio en *cada* frecuencia por separado; históricamente, fue introducida por Einstein precisamente en el presente contexto). En consecuencia $B_{mn}\rho(\omega, T)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo en el estado m efectúe una transición al estado n en presencia del campo externo y B_{mn} es la correspondiente probabilidad de transición por unidad de densidad espectral del campo de radiación. La probabilidad B_{mn} de *absorción inducida* es una propiedad del átomo y sólo puede ser determinada mediante el estudio cuántico de la interacción átomo-campo. En la época en que Einstein propuso este método (1916), no existía aún la mecánica cuántica, por lo que lo más que se podía hacer era obtener algunas propiedades generales de estas probabilidades, como haremos a continuación.[23] Sin embargo, queda claro que por tratarse de una propiedad estrictamente atómica (al menos para campos que no distorsionen apreciablemente al átomo), B_{mn} es independiente de la temperatura.

Podemos tratar de manera similar las transiciones con emisión de radiación. Por ejemplo, el número medio de transiciones inducidas por el campo con emisión de radiación en el tiempo dt está dado por $N_n B_{nm}\rho(\omega, T)\, dt$, donde $B_{nm}\rho(\omega, T)$ es la probabilidad de que un átomo en el estado n decaiga al estado m en la unidad de tiempo, en presencia del campo externo de radiación (*emisiones inducidas* o *estimuladas*). A este número debemos agregarle el de las emisiones espontáneas (las que se dan en ausencia del campo externo), el que podemos escribir como $N_n A_{nm}\, dt$, siendo A_{nm} la probabilidad de que un átomo en el estado excitado n decaiga libremente al estado m en la unidad de tiempo. A_{nm} obviamente tampoco depende de parámetros externos como la temperatura. Nótese que esta contribución al número medio de emisiones en dt, dn_{em}, es independiente del campo externo, como corresponde a un proceso "espontáneo". En consecuencia, podemos escribir

$$dn_{\text{em}} = [N_n B_{nm}\rho(\omega, T) + N_n A_{nm}]\, dt. \tag{9.79}$$

En equilibrio el número medio de absorciones en dt debe compensar al de emisiones (recuérdese que todo ocurre en la misma frecuencia), por lo que debe cumplirse que

$$N_m B_{mn}\rho = N_n B_{nm}\rho + N_n A_{nm}. \tag{9.80}$$

Es de esta condición de equilibrio de donde extraeremos nuestras conclusiones. Puesto que el sistema atómico está en equilibrio en la temperatura T, la población de los estados n y m está dada por la distribución de Maxwell, según la cual podemos escribir:[24]

$$N_n = Ce^{-E_n/kT}, \qquad N_m = Ce^{-E_m/kT}. \tag{9.81}$$

Al sustituir en la ecuación (9.80) queda

$$e^{-E_m/kT} B_{mn}\rho = e^{-E_n/kT}(B_{nm}\rho + A_{nm}). \tag{9.82}$$

Suponiendo que ρ crece ilimitadamente conforme T aumenta (lo que, además de ser intuitivamente claro, es confirmado por el resultado final), de (9.82) se sigue, tomando el límite $T \to \infty$, con $\lim_{T\to\infty} e^{-(E_n - E_m)/kT} = 1$, que

$$B_{mn} = B_{nm} \tag{9.83}$$

[23] Estas probabilidades se calculan en la sección 17.5.

[24] Tomamos la degeneración como 1 para simplificar; el resultado es independiente de esta consideración.

(pues A_{nm} es despreciable frente a $B_{nm}\rho$ en este límite). Vemos que las probabilidades de las transiciones inducidas de absorción o de emisión de energía son iguales. Ésta es una primera predicción importante de la presente teoría, que resulta confirmada por el tratamiento cuántico del problema. Si tomamos esto en cuenta y despejando, obtenemos, a partir de (9.82), que

$$\rho = \frac{A_{nm}/B_{nm}}{e^{(E_n - E_m)/kT} - 1}. \tag{9.84}$$

Recurrimos ahora a la ley de desplazamiento de Wien, ecuación (1.10), que establece que la densidad espectral de un campo de radiación en equilibrio con la materia tiene la forma general

$$\rho(\omega, T) = \omega^3 f(\omega/T), \tag{9.85}$$

donde f es alguna función universal apropiada. Al comparar las dos últimas expresiones, vemos que debe cumplirse que

$$\frac{A_{nm}}{B_{nm}} = \lambda\omega^3 \tag{9.86}$$

y que

$$E_n - E_m = \hbar\omega, \tag{9.87}$$

en donde λ y $\hbar$ son coeficientes por determinar. Einstein reconoció en la ecuación (9.87) la hipótesis de Bohr sobre las transiciones atómicas, que aquí es otro resultado derivado, no una hipótesis. Al sustituir estos resultados en (9.84) obtenemos

$$\rho = \frac{\lambda\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{9.88}$$

El valor de λ se puede determinar recurriendo a la fórmula de Rayleigh-Jeans, ecuación (1.6), que da la densidad espectral de equilibrio a altas temperaturas:

$$\rho = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT.$$

A partir de (9.88) obtenemos en este límite con $e^{\hbar\omega/kT} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}$ que

$$\rho(T \to \infty) \to \frac{\lambda\omega^2}{\hbar} kT.$$

Al comparar, obtenemos

$$\lambda = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}. \tag{9.89}$$

La sustitución de este valor en (9.88) conduce a la distribución de Planck.[25] A partir de (9.86) y (9.89) obtenemos además que

$$A_{nm} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} B_{nm}. \tag{9.90}$$

[25] La derivación anterior data de 1917, cuando aún no se sabía que la densidad espectral $\rho(\omega)$ no se debe anular para $T = 0$, como ocurre con la expresión (9.88), a la que le hace falta el término del vacío. Esto significa que esta derivación requiere ser revisada para recuperar la consistencia con la teoría cuántica moderna.

Este resultado es sumamente importante, pues muestra que si un sistema cuántico reacciona ante la presencia de un campo electromagnético externo ($B_{nm} \neq 0$), entonces también decae *sin* intervención externa ($A_{nm} \neq 0$), y emite energía hasta alcanzar su estado base. En otras palabras, la probabilidad por unidad de tiempo A_{nm} de que el sistema emita espontáneamente es diferente de cero si la probabilidad de la correspondiente transición inducida B_{nm} es diferente de cero. Este resultado comprueba que los estados excitados de un sistema atómico son inestables, es decir, que decaen espontáneamente. Sólo una teoría cuántica completa, que tome en cuenta consistentemente las propiedades cuánticas del campo y de la materia, es capaz de predecir correctamente el valor explícito del coeficiente A de Einstein. Esta teoría es en la actualidad la electrodinámica cuántica, como ya se dijo.

Podemos tratar de entender cualitativamente los resultados anteriores en la siguiente forma. Si sustituimos la fórmula (9.90) para el coeficiente A de Einstein en la expresión (9.79), vemos que el coeficiente numérico $\hbar\omega^3/\pi^2c^3$ entre A_{nm} y B_{nm} desempeña el papel de una densidad espectral atérmica (es decir, para $T = 0$).[26] Si interpretamos esta cantidad como la densidad espectral de un campo fluctuante residual que corresponde al vacío electromagnético (es decir, cuando no hay campos *externos*), la fórmula (9.79) diría simplemente que hay transiciones con emisión de energía inducidas tanto por el campo externo (de densidad espectral $\rho(\omega T)$) como por el campo residual (de densidad espectral $\hbar\omega^3/\pi^2c^3$). En el capítulo 11 tendremos oportunidad de retornar a este tema y de justificar y afinar este punto de vista. Por el momento, señalemos que el hecho de considerar un campo estocástico de vacío con el cual se encuentra en interacción el electrón nos permite no sólo entender la naturaleza física del proceso que conduce a las transiciones espontáneas, sino que sugiere una posible causa del movimiento estocástico de los electrones que hemos postulado para elaborar la teoría cuántica.

El resultado anterior muestra que la descripción del sistema cuántico que hace la teoría de Schrödinger es incompleta, en el sentido de que trata todos los niveles como estacionarios (sin campos externos), cuando sólo el estado base lo es. Esta deficiencia de la teoría se corrige introduciendo explícitamente el acoplamiento del sistema cuántico con el campo de radiación cuantizado, lo que permite tomar en cuenta los efectos de las fluctuaciones del campo del vacío, entre otros. En esta forma los niveles excitados dejan de ser estacionarios y pueden determinarse los coeficientes A de Einstein, la vida media de cada estado excitado, las características del espectro de emisión, etc. Ante la imposibilidad de usar tales métodos en un curso introductorio como el presente, recurriremos a argumentos semicuantitativos para determinar algunas de estas propiedades; el procedimiento usado, pese a su informalidad, tiene la ventaja de permitirnos ver el sentido físico de los resultados.

Consideremos el átomo desde la perspectiva clásica; la energía media radiada por unidad de tiempo por su dipolo eléctrico $e\mathbf{r} = \sum_i e\mathbf{r}_i$ está dada por la fórmula de Larmor

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{2e^2}{3c^3}\,\overline{(\ddot{\mathbf{r}})^2}^{\,t}, \tag{9.91}$$

en donde el símbolo $^{-t}$ significa promedio temporal. Procuremos darle forma cuántica a esta expresión. En primer lugar, puesto que los átomos del ensemble estarían haciendo transiciones entre los estados m y n, deberemos entender el vector $\ddot{\mathbf{r}}$

[26] En realidad, afectada por un coeficiente 2, como se explica en la sección 17.5.

como el elemento de matriz de $\ddot{\mathbf{r}}$ entre estos estados, $\langle m|\ddot{\mathbf{r}}|n\rangle$. Esto lo podemos hacer como sigue. La función de onda es una superposición de ambos estados, $\psi = C_n\psi_n + C_m\psi_m$, con $|C_n|^2 + |C_m|^2 = 1$ y $\ddot{x}$ debe quedar sustituido por $\langle\psi|\ddot{x}|\psi\rangle$; tenemos

$$\begin{aligned}\langle\psi|\ddot{x}|\psi\rangle &= \int (C_n^*\psi_n^* + C_m^*\psi_m^*)\ddot{x}(C_n\psi_n + C_m\psi_m)\,dx \\ &= |C_n|^2\langle n|\ddot{x}|n\rangle + |C_m|^2\langle m|\ddot{x}|m\rangle + C_n^*C_m\langle n|\ddot{x}|m\rangle + C_nC_m^*\langle m|\ddot{x}|n\rangle.\end{aligned}$$

Como veremos más adelante (ecuación (9.97)), de las ecuaciones de Heisenberg se sigue que

$$\langle n|\ddot{x}|m\rangle = -\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar}\right)^2 \langle n|x|m\rangle.$$

Por otra parte, los estados atómicos suelen tener una paridad bien definida, par o impar, por lo que el integrando en

$$\langle n|x|n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* x \psi_n\,dx$$

es impar y la integral se anula; por supuesto, lo mismo sucede para $\langle m|x|m\rangle$, por lo que el valor esperado de $\ddot{x}$ se reduce a

$$\langle\psi|\ddot{x}|\psi\rangle = 2\,\mathrm{Re}\,C_n^*C_m\langle n|\ddot{x}|m\rangle$$

(se tomó en cuenta que $\langle m|\ddot{x}|n\rangle = \langle n|\ddot{x}|m\rangle^*$). Esto permite escribir

$$|\langle\psi|\ddot{\mathbf{r}}|\psi\rangle|^2 = C_0^2|\langle n|\ddot{\mathbf{r}}|m\rangle|^2,$$

en donde C_0^2 es una constante real del orden de la unidad. Al sustituir en la ecuación (9.91) obtenemos

$$d\mathcal{E} = \frac{2e^2}{3c^3}C_0^2|\langle n|\ddot{\mathbf{r}}|m\rangle|^2\,dt.$$

El promedio temporal se ha suprimido, pues el elemento de matriz $\langle n|\ddot{\mathbf{r}}|m\rangle$ es independiente del tiempo. Por otro lado, la energía media radiada en el tiempo dt la podemos escribir como la energía radiada en cada transición —que es $\hbar\omega$ de acuerdo con la ecuación (9.87)— multiplicada por el número medio de transiciones que ocurren en el tiempo dt —que es $A_{nm}dt$—. Por lo tanto, queda

$$d\mathcal{E} = \hbar\omega A_{nm}\,dt = \frac{2e^2}{3c^3}C_0^2|\langle m|\ddot{\mathbf{r}}|n\rangle|^2\,dt,$$

de donde se sigue de inmediato que

$$A_{nm} = \frac{2e^2C_0^2}{3\hbar\omega c^3}|\langle m|\ddot{\mathbf{r}}|n\rangle|^2. \tag{9.92}$$

El cálculo completo realizado con los métodos de la electrodinámica cuántica muestra que esta expresión es básicamente correcta, y que debe hacerse $C_0^2 = 2$. En otras palabras, la expresión correcta es

$$A_{nm} = \frac{4e^2}{3\hbar\omega c^3}|\langle m|\ddot{\mathbf{r}}|n\rangle|^2, \tag{9.93}$$

en donde (véase la ecuación (9.14)):

$$\omega \equiv \omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tag{9.94}$$

es la frecuencia de transición. Obsérvese que sólo las componentes del campo cuya frecuencia coincide con alguna de las frecuencias ω_{nm} de Bohr producen transiciones.[27]

Para calcular el elemento de matriz de $\ddot{\mathbf{r}}$, recurrimos a las ecuaciones de movimiento en la forma (9.12) (alternativamente, podemos aplicar dos veces la fórmula (9.15)). Si $|n\rangle$ y $|m\rangle$ son eigenestados del hamiltoniano, se tiene que (aquí M es la masa de la partícula)

$$\begin{aligned} i\hbar M\frac{d}{dt}\langle m|\dot{x}|n\rangle &= M\langle m|[\dot{x},\hat{H}]|n\rangle = \langle m|[\hat{p},\hat{H}]|n\rangle = \langle m|\hat{p}\hat{H} - \hat{H}\hat{p}|n\rangle \\ &= \langle m|\hat{p}E_n - E_m\hat{p}|n\rangle = (E_n - E_m)\langle m|\hat{p}|n\rangle, \end{aligned}$$

es decir, mediante (9.94),

$$M\langle m|\ddot{x}|n\rangle = i\omega_{mn}\langle m|\hat{p}|n\rangle. \tag{9.95}$$

Asimismo,

$$\begin{aligned} i\hbar\langle m|\hat{p}|n\rangle = i\hbar M\frac{d}{dt}\langle m|x|n\rangle = M\langle m|[x,\hat{H}]|n\rangle &= M\langle m|x\hat{H} - \hat{H}x|n\rangle \\ &= M(E_n - E_m)\langle m|x|n\rangle, \end{aligned}$$

o sea

$$\langle m|\hat{p}|n\rangle = iM\omega_{mn}\langle m|x|n\rangle. \tag{9.96}$$

Al sustituir este resultado en el anterior obtenemos

$$\langle m|\ddot{x}|n\rangle = -\omega^2\langle m|x|n\rangle. \tag{9.97}$$

[27] De hecho, la propia mecánica cuántica nos proporciona el factor correcto por usar en la ecuación (9.92), si se procede con más cuidado. En particular, en la sección 17.5 se determina el valor del coeficiente B_{nm} con los métodos de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo, sin usar ningún argumento semiclásico. Para ese cálculo basta considerar el campo de radiación como clásico. De ahí se sigue A_{nm} inmediatamente usando la ecuación (9.90). Lo que *no* puede determinarse rigurosamente sin recurrir a la cuantización del campo electromagnético es el coeficiente A de Einstein, o la relación de Einstein entre los coeficientes A y B. En el problema ilustrativo 17.6 se demuestra que, dentro del formalismo cuántico, sólo el campo cuantizado puede explicar la existencia del coeficiente A de Einstein. Nótese que con $|C_n| \approx |C_m| \approx 1\sqrt{2}$, se tendría $C_0^2 \sim 1$; el origen del factor 2 se explica en la sección 17.5, donde se amplía la presente discusión. Sin embargo, para evitar una interpretación errónea del resultado antes obtenido es conveniente añadir la siguiente observación. Con $C_0^2 \sim 1$, que es lo que esperamos, se explica sólo la mitad del coeficiente A de Einstein; en otras palabras, la mitad de los decaimientos espontáneos observados se explican por el efecto Larmor. La otra mitad tiene como origen las fluctuaciones adquiridas por el electrón al quedar inmerso en el campo fluctuante de vacío generado por la cuantización del campo de radiación (un efecto similar al generado por el término de Darwin que se discute en la sección 15.4, sólo que debido al campo de vacío). Que ambas contribuciones existen y deben tomarse como iguales en la electrodinámica cuántica se discute con detalle en *The Quantum Vacuum* de Milonni, capítulo 4.

Esta expresión, insertada en (9.93), da la siguiente fórmula para el coeficiente A de Einstein de un átomo con momento dipolar eléctrico $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$:[28]

$$A_{nm} = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}|\langle m|\mathbf{d}|n\rangle|^2. \tag{9.98}$$

Vemos que las probabilidades de transición A_{nm} (y en consecuencia también las $B_{nm} = B_{mn}$) se expresan en términos de los elementos de matriz $x_{nm} = \langle n|x|m\rangle$.

Como A_{nm} es la probabilidad de transición por unidad de tiempo, su inversa representa el tiempo medio que tarda en ocurrir una transición, es decir, la *vida media* del estado excitado n (pero véase la ecuación (9.102)):

$$T_{n\to m} = A_{nm}^{-1}. \tag{9.99}$$

Vemos que existen transiciones dipolares eléctricas espontáneas entre estados para los cuales el elemento de matriz del momento dipolar eléctrico $\mathbf{d}$ es diferente de cero; si este elemento de matriz se anula, la correspondiente transición no se realiza, aunque pueden ocurrir transiciones a la frecuencia dada asociadas a otros momentos eléctricos o magnéticos del átomo. Se habla así de transiciones dipolares, cuadrupolares eléctricas o magnéticas, etc., permitidas o prohibidas, según sea el caso. En general, las transiciones permitidas tienden a ser más probables conforme menor es su orden, lo que significa que las líneas de emisión dipolar son más intensas que las cuadrupolares, etc.[29] El estudio detallado de todos los coeficientes A de Einstein permite predecir la estructura y características del espectro de emisión del correspondiente sistema cuántico. Las reglas que determinan cuándo el coeficiente A_{nm} es diferente de cero en una aproximación dada reciben el nombre de *reglas de selección;* la fórmula (9.98) nos permite determinar las reglas de selección en la aproximación dipolar eléctrica.

9.7.1. Reglas de selección para un pozo infinito

Como un ejemplo simple, determinaremos las reglas de selección dipolares eléctricas en el caso de un pozo infinito, rectangular, unidimensional. Vimos en el capítulo 3 que, en tal situación, las eigenfunciones de $\hat{H}$ son

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\,\text{sen}\,\frac{\pi n}{a}x.$$

Al calcular el elemento de matriz de x con estos estados, obtenemos

$$\langle n'|x|n\rangle = \int \varphi_{n'} x \varphi_n\, dx = \frac{4a}{\pi^2}\frac{nn'}{(n^2-n'^2)^2}[(-1)^{n-n'}-1].$$

Vemos que existen transiciones dipolares espontáneas en todas las parejas n, n' para las cuales $n > n'$ y

$$\Delta n \equiv n - n' = \text{impar}. \tag{9.100}$$

Por ejemplo, si el estado inicial correspondiera a $n = 4$, se producirían en el curso del tiempo todas las transiciones dipolares mostradas en la figura 9.1 y el espectro

[28] Si el átomo posee varias cargas que radían incoherentemente, debe suponerse $\mathbf{d} = \sum e_i\mathbf{r}_i$.
[29] Estos temas se amplían en la sección 17.5.

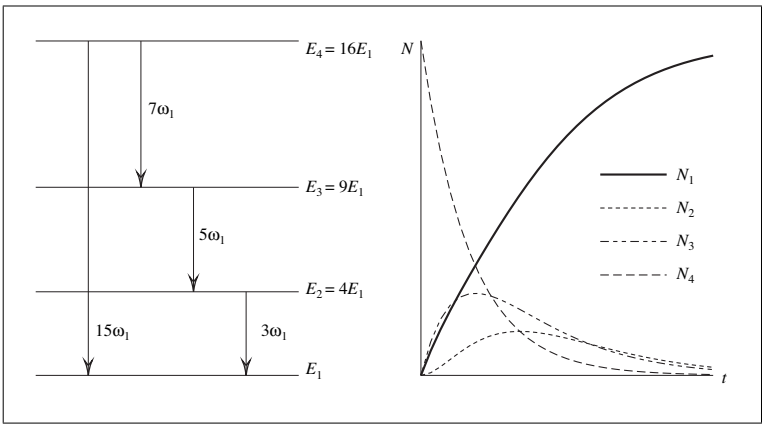

Figura 9.1. *Transiciones dipolares permitidas en un pozo rectangular infinito unidimensional, cuando el estado inicial corresponde a $n = 4$. A la derecha se muestra cualitativamente cómo varían las poblaciones con el tiempo para $n = 1, \ldots, 4$.*

de emisión tendría como líneas dominantes las que corresponden a las frecuencias $3\omega_1, 5\omega_1, 7\omega_1, 15\omega_1$, en donde $\omega_1 = E_1/\hbar = \pi^2\hbar/2ma^2$ (véase la ecuación (3.28)). A este espectro se superponen los producidos por las transiciones de orden superior, pero estos últimos son mucho menos intensos. Los estados intermedios ($n = 2, 3$) entre el estado inicial y el base, inicialmente vacíos, van poblándose; pero como a su vez decaen, llega un momento en que comienzan también a despoblarse; sólo el estado base va aumentando su población monótonamente, hasta incluir todos los elementos del ensemble, como puede verse en la figura 9.1.

La vida media de un estado como $n = 2$ o $n = 3$, que tiene un solo modo de decaimiento, es simplemente la inversa del correspondiente coeficiente A de Einstein, $T_2 = A_{21}^{-1}$, etc. Sin embargo, el estado inicial del presente ejemplo ($n = 4$) puede decaer por dos vías diferentes, sea al estado $n = 3$, sea directamente al estado base ($n = 1$), por lo que la probabilidad total de decaimiento de este estado es la suma de las probabilidades de cada una de las posibles transiciones (pues son eventos mutuamente excluyentes):

$$A_{4\text{tot}} = A_{43} + A_{41}. \tag{9.101}$$

Por lo tanto, la vida media del estado con $n = 4$ es

$$T_4 = (A_{43} + A_{41})^{-1}$$

(véase ecuación (9.99)). La regla que acabamos de aplicar es un caso particular de una regla general, que puede deducirse rigurosamente con las técnicas de la electrodinámica cuántica y que establece que si T_n representa la vida media del nivel excitado n, se tendrá en general que

$$T_n^{-1} = \sum_{m \text{ permitidas}} A_{nm} = \sum_{E_m < E_n} A_{nm}. \tag{9.102}$$

9.8. Integrales de trayectoria

En esta sección vamos a estudiar una construcción diferente de la mecánica cuántica, introducida por Feynman en 1948 y conocida como *método de integrales de trayectoria* o, más técnicamente, como método de *integrales funcionales* (en España se le conoce como *integración sobre caminos, path integrals* en inglés). El método es interesante en sí mismo, pues arroja nueva luz sobre el significado de la función de onda y de sus propagadores, además de que se ha convertido en un procedimiento muy importante, incluso estándar, para el estudio de campos cuánticos en interacción, de tal manera que tener al menos una noción básica de él, como la que aquí se presenta, puede resultar de gran utilidad. Empezaremos por revisar algunas ideas básicas sobre la evolución de un sistema cuántico de una partícula. Para mantener las cosas simples, consideraremos el caso unidimensional; la extensión a un número mayor de dimensiones en el espacio de configuración no causa dificultades de importancia, y se indicará más adelante el camino por seguir.

Consideremos la amplitud que describe la transición de una partícula *libre* de la posición x_a en el tiempo t_a a la posición x_b en el tiempo t_b. Esta amplitud se obtiene fácilmente mediante la representación de posición del operador de evolución de la ecuación de Schrödinger $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ (en la sección 9.5 lo denotamos con $\hat{S}$, pero reservamos la S para otro uso, como se verá), donde $\hat{H} = \hat{p}^2/2m$. Por lo tanto, con $t_{ba} = t_b - t_a$, la amplitud requerida es (véase ecuación 9.41):

$$U(x_b, x_a; t_{ba}) = \langle x_b | \exp\left(-i\hat{H}t_{ba}/\hbar\right) |x_a\rangle \,. \tag{9.103}$$

Al insertar un par de desarrollos espectrales de la unidad en el espacio momental obtenemos

$$\begin{aligned} U(x_b, x_a; t_{ba}) &= \int dp_a \int dp_b \, \langle x_b | \, p_b\rangle \, \langle p_b | \exp(-i\hat{H}t_{ba}/\hbar) \, |p_a\rangle \, \langle p_a \, | x_a\rangle \\ &= \int dp_a \int dp_b \varphi_p(x_b) \, \langle p_b | \exp(-i\hat{H}t_{ba}/\hbar) \, |p_a\rangle \, \varphi_p^*(x_a) \\ &= \int dp_a \int dp_b \exp(-ip_b^2 t_{ba}/2m\hbar)\delta(p_b - p_a)\varphi_p(x_b)\varphi_p^*(x_a) \\ &= \int \exp(-ip^2 \left(t_b - t_a\right)/2m\hbar)\varphi_p(x_b)\varphi_p^*(x_a) \, dp, \end{aligned} \tag{9.104a}$$

o bien,

$$U(x_b, x_a; t_{ba}) = \int \psi_p(x_b, t_b)\psi_p^*(x_a, t_a) \, dp. \tag{9.104b}$$

En la segunda igualdad se identificó $\langle x_b | \, p_b\rangle$ con la función de onda espacial de partícula libre $\varphi_p(x_b)$, y algo análogo se hizo con la función conjugada para la coordenada x_a; en la siguiente igualdad se tomó en cuenta que las funciones de onda de partícula libre son eigenfunciones ortogonales del operador p^2; finalmente la variable de integración se denotó simplemente con p y se escribieron las funciones de onda de partícula libre en la forma convencional $\psi_p(x) = e^{-ip^2t/2m\hbar}\varphi_p(x)$. Al comparar los resultados (9.104) con la ecuación (4.41) (o (5.22)), vemos que la amplitud de transición para $t_{ba} > 0$ es lo mismo que el correspondiente propagador $K(x_b, t_b|x_a, t_a)$, es decir, corresponde a una solución fundamental de la ecuación de

Schrödinger (de partícula libre, en el presente caso). Su valor explícito se obtiene al realizar la integración indicada en la ecuación (9.104a), y está dado por (4.45).

En el caso general de una partícula sujeta a un potencial externo podemos proceder en forma análoga, pero el desarrollo espectral lo realizamos en la representación de energía, para obtener

$$\begin{aligned} U(x_b, x_a; t_{ba}) &= \sum_{n_a, n_b} \langle x_b |\ E_{n_b}\rangle \langle E_{n_b}| \exp(-i\hat{H}t_{ba}/\hbar) |E_{n_a}\rangle \langle E_{n_a}\ |x_a\rangle \\ &= \sum_{n_a, n_b} \varphi_{n_b}(x_b)\varphi^*_{n_a}(x_a) \exp(-iE_{n_a}t_{ba}/\hbar)\delta(E_{n_b} - E_{n_a}) \\ &= \sum_{n} \varphi_n(x_b)\varphi^*_n(x_a) \exp(-iE_n t_{ba}/\hbar), \end{aligned} \tag{9.105}$$

con lo que recuperamos la ecuación (5.22).

Para ser más correctos debemos tomar en cuenta que el propagador se define como se hizo antes en el caso de $t_b > t_a$, pero para $t < t_a$ deseamos que se anule a fin de garantizar la propagación sólo hacia el futuro. Para hacer esto nos ayudamos de la función escalón

$$\theta(t_2 - t_1) = \begin{cases} 1 & \text{si} \quad t_2 > t_1, \\ 0 & \text{si} \quad t_2 < t_1, \end{cases} \tag{9.106}$$

con lo que podemos escribir el propagador como una función de Green (véase la ecuación (9.122)):

$$K(x_b, t_b|x_a, t_a) = \theta(t_b - t_a)U(x_b, x_a; t_{ba}) = \theta(t_b - t_a) \langle x_b| \exp(-i\hat{H}t_{ba}/\hbar) |x_a\rangle\,. \tag{9.107}$$

El método de Feynman es una técnica para evaluar los propagadores a partir de un conjunto de principios específicamente introducidos para este propósito, los cuales veremos a continuación. Observamos que en la ecuación (9.104a) para cada uno de los dos puntos (x_a, t_a) y (x_b, t_b) se consideraron *todos* los momentos p_a, p_b en el intervalo $(-\infty, +\infty)$. En otras palabras, se consideró que las partículas realizan la transición con cualquier momento inicial y cualquier momento final. Como (x_a, t_a) y (x_b, t_b) tiene valores dados (fijos), ello significa que la transición de x_a a x_b ocurrió siguiendo *cualquier* trayectoria posible. Esto no debe sorprendernos, sino más bien característico de la descripción cuántica: dado que las posiciones se han considerado determinadas, los momentos respectivos están distribuidos y pueden tomar cualquier valor. Esto significa que la amplitud para ir de a a b es la suma de un número infinito de amplitudes parciales, correspondiendo cada una a un posible camino entre estos dos puntos, y contribuyendo todas ellas en formar coherente a la amplitud total. El problema novedoso que se plantea ahora es saber: *a)* cómo se debe evaluar cada una de estas amplitudes parciales, y *b)* qué peso debe darse a cada una de ellas dentro del conjunto de posibilidades. Los postulados de Feynman responden como sigue a estas cuestiones:[30]

[30] Probablemente la exposición introductoria al tema más conocida siga siendo el texto de R. P. Feynman y A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, Nueva York, 1964). En este libro se construye la mecánica cuántica con el método de integrales de trayectoria. En el libro de Galindo y Pascual (1989), capítulo 3, se procede a la inversa, y se deduce el formalismo de las integrales de trayectoria a partir de los principios de la mecánica cuántica. El tema se analiza también en el volumen de *Problemas y ejercicios.*

1. Todas las trayectorias posibles contribuyen de igual manera, pero con fases que les son específicas:

$$U(b,a) = \sum_{\substack{\text{todas las trayectorias} \\ \text{que van de } a \text{ a } b}} \phi(x(t)). \tag{9.108}$$

2. La fase de la contribución de una trayectoria posible es proporcional a la *acción clásica* $S[b,a] = S[x(t)]_a^b = \int_{t_a}^{t_b} L(x(t'), \dot{x}(t'))\, dt'$ (medida en unidades de $\hbar$) a lo largo de la trayectoria:

$$\phi(x(t)) = Ae^{iS[x(t)]/\hbar}. \tag{9.109}$$

Para realizar la suma (de hecho, la integración) sobre las trayectorias es conveniente hacer discreto el intervalo de desplazamiento, y considerarlo compuesto de N pequeños intervalos sucesivos, todos ellos ocupando el *mismo* intervalo de tiempo $\varepsilon = (t_b - t_a)/N$. Si llamamos $x_0 = x_a$, $x_N = x_b$, $t_0 = t_a$, $t_N = t_b$, $t_k = t_0 + k\varepsilon$, $x_k = x(t_k)$, las distintas trayectorias pasarán por diferentes incrementos $x_{i+1} - x_i$ durante el intervalo $\varepsilon_i = \varepsilon = t_{i+1} - t_i$, cubriendo todos los posibles caminos que conecten (x_a, t_a) con (x_b, t_b). Luego debemos escribir, siguiendo los postulados anteriores:

$$U(b,a) = \lim_{\substack{\varepsilon\to 0 \\ N\to\infty}} \frac{1}{C} \int \frac{dx_1}{C}\frac{dx_2}{C}\cdots\frac{dx_N}{C} e^{iS[b,a]/\hbar}. \tag{9.110}$$

C es una constante de normalización, cuyo valor se definirá más adelante a fin de garantizar que exista el límite propuesto. La integral sobre todas las trayectorias se escribe más apropiadamente como una integral funcional:

$$U(b,a) = \int_a^b \mathcal{D}x(t) e^{iS[x(t)]/\hbar}. \tag{9.111}$$

El símbolo $\mathcal{D}x(t)$ representa un producto infinito de integrales de línea (variaciones de las trayectorias), en donde cada integral de línea se aproxima a su vez como un número infinito de integrales entre los puntos extremos fijos. Como se está integrando no sólo sobre las trayectorias, sino también sobre las funciones de las trayectorias $S[x(t)]$ (funcionales), se trata en efecto de una integración funcional.

Como preparación para el cálculo de las integrales funcionales es conveniente establecer un par de resultados importantes. Consideremos dos transiciones sucesivas: (a,c) seguida de (c,b), lo que equivale a (a,b). La acción clásica satisface la relación $S[b,a] = S[b,c] + S[c,a]$, pues $S[b,a] = \int_{t_a}^{t_b} L\, dt = \int_{t_a}^{t_c} L\, dt + \int_{t_c}^{t_b} L\, dt$. Podemos escribir para el evento compuesto

$$\begin{aligned} U(b,a) &= \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{C} \int \frac{dx_1}{C}\cdots\frac{dx_{M-1}}{C}\frac{dx_c}{C}\frac{dx_{M+1}}{C}\cdots\frac{dx_{N-1}}{C} e^{i(S[b,c]+S[c,a])/\hbar} \\ &= \int dx_c \lim_{\varepsilon\to 0} \left(\frac{1}{C}\int \frac{dx_1}{C}\cdots\frac{dx_{M-1}}{C} e^{iS[c,a]/\hbar}\right) \\ &\quad \times \left(\frac{1}{C}\int \frac{dx_{M+1}}{C}\cdots\frac{dx_{N-1}}{C} e^{iS[b,c]/\hbar}\right), \end{aligned}$$

es decir,

$$U(b,a) = \int U(b,c)U(c,a)\, dx_c. \tag{9.112}$$

Como es natural, una relación similar se da entre los propagadores $K(b,a)$. Este proceso puede continuarse indefinidamente, por lo que podemos considerar transiciones entre los intervalos sucesivos ε, lo que da

$$\begin{aligned} U(b,a) = \int U(b,N-1)U(N-1,N-2)\cdots U(i+1,i) \\ \times \cdots U(1,a)\, dx_1 \cdots dx_i \cdots dx_{N-1}. \end{aligned} \tag{9.113}$$

Como ahora cada transición ocurre en un intervalo de tiempo infinitesimal, es posible aproximar a primer orden y escribir

$$\begin{aligned} U(i+1,i) &= \frac{1}{C}\exp\left(\frac{i}{\hbar}S\left[i+1,i\right]\right) \\ &= \frac{1}{C}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\int_{t_i}^{t_{i+1}} L\left[x(t'),\dot{x}(t'),t'\right]\, dt'\right) \\ &\approx \frac{1}{C}\exp\left(\frac{i\varepsilon}{\hbar}L\left[\frac{x_{i+1}+x_i}{2},\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon},\frac{\varepsilon}{2}\right]\right). \end{aligned} \tag{9.114}$$

Para el caso de un potencial conservativo, el lagrangiano que aparece en la última ecuación puede aproximarse como

$$L = \frac{1}{2}m\left(\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon}\right)^2 - V\left(\frac{x_{i+1}+x_i}{2}\right). \tag{9.115}$$

La amplitud de transición de a a b se escribe ahora en la forma

$$\begin{aligned} U(b,a) = \lim_{\substack{\varepsilon\to 0\\ N\to\infty}} \int dx_1\cdots dx_{N-1}\frac{1}{C^N} \\ \times \exp\left\{\frac{i\varepsilon}{\hbar}\sum_{i=0}^{N-1}\left[\frac{m}{2}\left(\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon}\right)^2 - V\left(\frac{x_{i+1}+x_i}{2}\right)\right]\right\}. \end{aligned} \tag{9.116}$$

Es conveniente aplicar el procedimiento anterior para verificar que los postulados que se han introducido para construir la integral de trayectoria son consistentes con la ecuación de Schrödinger. Para ello consideramos todas las trayectorias que conducen de a a b salvo el último, que denotamos con x'; simbólicamente, hacemos la descomposición $(x_a,x_b) = (x_a,x') + (x',x_b)$. El proceso combinado se describe con la amplitud de transición (usamos la ecuación (9.112))

$$U(x_a,x_b) = \int \frac{dx'}{C}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[m\frac{(x_b-x')^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V\left(\frac{x_b+x'}{2}\right)\right]\right\} U(x_a,x';t_{ba}-\varepsilon). \tag{9.117}$$

En el límite $\varepsilon\to 0$ el primer factor exponencial oscila drásticamente, salvo para x' muy próxima a x_b; esto significa que sólo hay contribuciones a la integral para estos valores de x', por lo que es permitido desarrollar en potencias de $x'-x_b$, reteniendo sólo los términos que contribuyen a primer orden:

$$\begin{aligned} U(x_a,x_b;t_{ba}) = \int \frac{dx'}{C}\exp\left(\frac{im}{2\hbar\varepsilon}(x_b-x')^2\right)\left[1-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(x_b)+\cdots\right] \\ \times\left[1+(x'-x_b)\frac{\partial}{\partial x_b}+\frac{1}{2}(x'-x_b)^2\frac{\partial^2}{\partial x_b^2}+\cdots\right]U(x_a,x_b;t_{ba}-\varepsilon). \end{aligned} \tag{9.118a}$$

Aunque el exponente es imaginario, formalmente podemos hacer la integración sobre x' tratando el integrando como una función gaussiana. Este procedimiento es usual y se justifica introduciendo un término real en el exponente que asegure la apropiada convergencia de la integral, para tomar al final el límite en que este término se anula. Usaremos de manera formal las siguientes fórmulas integrales:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}; \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2}\,dx = 0; \qquad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\,dx = \frac{1}{2\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{9.119}$$

Se obtiene, despreciando los términos de orden superior:

$$U(x_a, x_b; t_{ba}) = \frac{1}{C}\sqrt{\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}}\left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar}V(x_b) + \frac{i\hbar\varepsilon}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_b^2}\right] U(x_a, x_b; t_{ba} - \varepsilon). \tag{9.118b}$$

Al tomar el límite $\varepsilon \to 0$ se obtiene que C debe tener el valor

$$C = \sqrt{\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}}. \tag{9.120}$$

Si insertamos este valor en la ecuación anterior y reordenamos se obtiene

$$\frac{i\hbar}{\varepsilon}\left(U(x_a, x_b; t_{ba}) - U(x_a, x_b; t_{ba} - \varepsilon)\right) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_b^2} + V(x_b)\right] U(x_a, x_b; t_{ba} - \varepsilon).$$

Al pasar al límite $\varepsilon \to 0$ esta expresión se convierte en la ecuación de Schrödinger para la amplitud de transición:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(x_a, x_b; t_{ba}) = \hat{H}U(x_a, x_b; t_{ba}). \tag{9.121}$$

Como el propagador $K(x_b, t_b|x_a, t_a) = \theta(t_b - t_a)U(x_b, x_a; t_{ba})$ lleva una función escalón en el tiempo como factor adicional, su derivada temporal agrega una delta de Dirac. Con ello resulta que el propagador K satisface la ecuación de Schrödinger con una fuente puntual:

$$\begin{aligned}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) K(x_a, x_b; t_{ba}) &= i\hbar\delta(t_{ba})U(x_a, x_b; t_{ba}) = i\hbar\delta(t_{ba})U(x_a, x_b; 0) \\ &= i\hbar\delta(t_{ba})\sum_n \varphi_n(x_b)\varphi_n^*(x_a) = i\hbar\delta(t_{ba})\delta(x_b - x_a).\end{aligned} \tag{9.122}$$

Hemos utilizado la ecuación (9.105) con $t_{ba} = 0$. De esta manera verificamos que el propagador de Feynman es una función de Green (retardada en este caso) de la ecuación de Schrödinger. La solución retardada a la ecuación de Schrödinger se expresa, por lo tanto, en la forma

$$\psi(x, t) = \int K(x, t|x', t')\psi(x', t')\,dt', \quad t' < t. \tag{9.123}$$

Las fórmulas anteriores tienen que generalizarse para situaciones más complicadas que las descritas. Dos casos importantes son: *a)* el de problemas en más de

una dimensión y *b)* el de dos sistemas en interacción. Por ejemplo, en el caso de una partícula libre en el espacio de tres dimensiones debemos escribir

$$U(x_b, y_b, z_b; t_b|x_a, y_a, z_a; t_a) = \int_a^b \exp\left[\frac{im}{2\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2\right)\,dt\right] \times \mathcal{D}x(t)\mathcal{D}y(t)\mathcal{D}z(t). \tag{9.124}$$

Supongamos ahora que deseamos describir una situación que involucra dos sistemas en interacción, uno de masa m_1 y posición x_1, el otro de masa m_2 y posición x_2. La acción del sistema es

$$S\left[x_1(t), x_2(t)\right] = \int_{t_a}^{t_b}\left[\tfrac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \tfrac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 - V(x_1, x_2)\right]\,dt, \tag{9.125a}$$

y la amplitud de transición correspondiente resulta

$$U(x_{1b}, x_{2b}; t_b|x_{1a}, x_{2a}; t_a) = \int_a^b\int_a^b \exp\left\{\frac{i}{\hbar}S\left[x_1(t), x_2(t)\right]\right\}\mathcal{D}x_1(t)\mathcal{D}x_2(t). \tag{9.125b}$$

Asimismo, el método de integrales de trayectoria puede aplicarse al cálculo de otras cantidades, pues no hay razón para limitar su aplicación a evaluar amplitudes de transición o propagadores. Por ejemplo, supóngase un campo $\phi(\mathbf{x}, t)$, con densidad lagrangiana $\mathcal{L}(\phi)$ y que satisface ciertas condiciones de frontera apropiadas, como $\phi(\mathbf{x}, -T) = \phi_a(\mathbf{x})$, $\phi(\mathbf{x}, T) = \phi_b(\mathbf{x})$. Puede demostrarse que la función de autocorrelación (de dos puntos) del campo ϕ se expresa como la integral de trayectoria

$$\int \phi(\mathbf{x}_1, t_1)\phi(\mathbf{x}_2, t_2)e^{i\int_{-T}^{+T}\mathcal{L}(\phi)d^4x}\mathcal{D}\phi(\mathbf{x}, t). \tag{9.126}$$

Desde luego, el tema rebasa los límites del presente texto, y se menciona sólo como ilustración de las amplias posibilidades que ofrece el método.

Los resultados anteriores muestran que, en efecto, todas las trayectorias posibles se realizan en la mecánica cuántica, y que todas ellas contribuyen con el mismo peso a la amplitud de transición. El método de integrales de trayectoria ofrece una de las formas más claras de ver las manifestaciones explícitas del comportamiento estocástico de las partículas cuánticas. Naturalmente, pueden usarse métodos similares a los aquí desarrollados, y se usan, para describir las *probabilidades* (no amplitudes) de transición de partículas clásicas sujetas a fuerzas estocásticas, como sucede *v.g.* en el caso del movimiento browniano. Por ejemplo, en estas teorías existe la contraparte probabilística de la ecuación (9.112), que toma la forma

$$P(x_b, t_b|x_a, t_a) = \int P(x_b, t_b|x_c, t_c)P(x_c, t_c|x_a, t_a)\,dx_c, \quad t_b > t_c > t_a, \tag{9.127}$$

y que se conoce como *ecuación de Smoluchowki* en la teoría de *procesos de Markov*. La diferencia esencial con la ecuación (9.112) es que en ésta se trata de amplitudes, no de probabilidades, lo que abre la posibilidad de generar los términos de interferencia que le imprimen su carácter ondulatorio al comportamiento de los corpúsculos cuánticos. Nada de esto hay en (9.126), que es puramente corpuscular.

En el presente volumen no tendremos mucha oportunidad de emplear la teoría recién expuesta, pero debe quedar claro que los métodos funcionales han mostrado ser de extraordinaria utilidad para el estudio del comportamiento de sistemas cuánticos complejos, como sucede, por ejemplo, en la teoría cuántica de campos. De hecho, en las últimas décadas se han convertido en uno de los procedimientos de cálculo más importantes en tales teorías.

9.8.1. Propagador de partícula libre

En el capítulo 4 construimos el propagador de partícula libre (véanse las ecuaciones (4.41), (4.45), etc.) empleando métodos simples y directos. Es un ejercicio interesante recuperar esos resultados con el método de integrales de trayectoria. Para hacerlo partimos de la ecuación (9.116) aplicada al caso de partícula libre,

$$U(b,a) = \lim_{\substack{\varepsilon\to 0\\ N\to\infty}} \int dx_1 \cdots dx_{N-1} \left(\frac{m}{2\pi i\hbar\varepsilon}\right)^{N/2} \exp\left[\frac{im}{2\hbar\varepsilon}\sum_{i=0}^{N-1}(x_{i+1}-x_i)^2\right]. \quad (9.128)$$

Consideremos la integral sobre x_1 (ponemos $\eta = im/2\hbar\varepsilon$). Los únicos factores en que aparece x_1 son

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{\eta(x_2-x_1)^2+\eta(x_1-x_0)^2}.$$

La integración indicada se efectúa de manera directa empleando la fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\alpha(x-y)^2+\beta(z-y)^2} dy = \left(\frac{-\pi}{\alpha+\beta}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(x-z)^2\right], \quad (9.129)$$

que muestra que la integral del producto de dos gaussianas da una tercera gaussiana. Debido a esta propiedad, el proceso de integraciones sucesivas que se está iniciando podrá continuarse hasta alcanzar el extremo final manejando sólo integrales gaussianas. Tenemos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 e^{\eta(x_2-x_1)^2+\eta(x_1-x_0)^2} = \left(\frac{-\pi}{2\eta}\right)^{1/2} e^{\eta(x_2-x_0)^2/2}.$$

La siguiente integración da

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dx_1\, dx_2 e^{\eta(x_3-x_2)^2+\eta(x_2-x_1)^2+\eta(x_1-x_0)^2} &= \left(\frac{-\pi}{2\eta}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 e^{\eta(x_3-x_2)^2+\eta(x_2-x_0)^2/2} \\ &= \left(\frac{-\pi}{2\eta}\right)^{1/2} \left(\frac{-\pi}{3\eta/2}\right)^{1/2} e^{\eta(x_3-x_0)^2/3} \\ &= \left(\frac{(-\pi)^2}{3\eta^2}\right)^{1/2} e^{\eta(x_3-x_0)^2/3}.\end{aligned}$$

Si continuamos este proceso hasta concluir con la integración $N-1$, se obtiene

$$\begin{aligned} U(x_b,x_a) &= \left(\frac{-\eta}{\pi}\right)^{N/2}\int dx_1\cdots dx_{N-1}\exp\eta\left[(x_N-x_{N-1})^2+\cdots(x_1-x_0)^2\right] \\ &= \left(\frac{-\eta}{\pi}\right)^{N/2}\frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{-\pi}{\eta}\right)^{(N-1)/2} e^{\eta(x_N-x_0)^2/N} \\ &= \sqrt{\frac{-\eta}{\pi N}}e^{\eta(x_N-x_0)^2/N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t_{ba}}}e^{im(x_b-x_a)^2/2\hbar t_{ba}}, \end{aligned} \tag{9.130}$$

que es precisamente el resultado (4.45), pues $t_{ba}=t_b-t_a$.

9.8.2. Propagador del oscilador armónico

En el problema ilustrativo 11.4 se obtiene el propagador del oscilador armónico mediante métodos directos, como una función de Green. Vamos a obtenerlo aquí utilizando algunas propiedades particulares de las integrales de trayectoria para funciones cuadráticas, con las que, por cierto, se puede simplificar el cálculo del propagador de partícula libre. El lagrangiano de un oscilador armónico unidimensional es $L=\frac{m}{2}\left(\dot{x}^2-\omega^2x^2\right)$, y la acción entre (x_a,t_a) y (x_b,t_b) resulta

$$S(x_b,x_a;t_{ba}) = \frac{m\omega}{2\operatorname{sen}\omega t_{ba}}\left[\left(x_b^2+x_a^2\right)\cos\omega t_{ba}-2x_ax_b\right]. \tag{9.131}$$

Consideremos más en general un lagrangiano unidimensional cuadrático:

$$L = a\dot{x}^2+b\dot{x}x+cx^2+d\dot{x}+ex+f, \tag{9.132}$$

en donde todos los coeficientes y f pueden depender del tiempo. Lo que deseamos es calcular la integral de trayectorias de (x_a,t_a) a (x_b,t_b).[31] Para simplificar el cálculo consideramos la trayectoria clásica $\bar{x}(t)$ entre los puntos extremos especificados, y escribimos $x=\bar{x}+y$. En cada tiempo $\bar{x}$ es una constante (cuyo valor puede ser diferente en distintos tiempos), por lo que $dx_i=dy_i$ y $\mathcal{D}x(t)=\mathcal{D}y(t)$. La integral de acción es

$$S[x(t)] = S[\bar{x}(t)+y(t)] = \int_{t_a}^{t_b}\left[a\left(\dot{\bar{x}}^2+2\dot{\bar{x}}\dot{y}+\dot{y}^2\right)+\cdots\right]dt. \tag{9.133}$$

Es fácil ver que los términos que no contienen $\dot{y}$ dan la acción clásica S_{cl}, y que los que contienen el factor lineal y se anulan, como se sigue de la definición de $\bar{x}$, pues S es estacionaria (su variación se anula a primer orden) para la trayectoria clásica. Por lo tanto, la acción toma la forma:

$$S[x(t)] = S_{\mathrm{cl}}[b,a]+\int_{t_a}^{t_b}\left(a\dot{y}^2+b\dot{y}y+cy^2\right)dt, \tag{9.134}$$

y la amplitud de transición resulta:

$$U(b,a;t_{ba}) = e^{iS_{\mathrm{cl}}[b,a]/\hbar}\int_0^0\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\left(a\dot{y}^2+b\dot{y}y+cy^2\right)dt\right]\mathcal{D}y(t), \tag{9.135}$$

[31] Estos son los problemas que llamamos lineales en la sección 9.3, en los cuales la ley de movimiento clásica (9.24) se cumple para la coordenada centro de masa (*cf.* con la ecuación (9.26), con $F''=F'''=\cdots=0$).

en donde se ha tomado en cuenta que todas las trayectorias empiezan y terminan sobre una trayectoria clásica, es decir, con $y = 0$. Está claro que la integral de trayectorias sobre $y(t)$ da una función que depende sólo de los tiempos terminales, por lo que podemos escribir

$$U(b, a; t_{ba}) = e^{iS_{\rm cl}[b,a]/\hbar} F(t_a, t_b). \tag{9.136}$$

Ésta es la forma general que adopta el propagador para toda acción que sea una forma cuadrática; la dependencia en x_a, x_b está totalmente determinada en ella. Para determinar la función F es posible utilizar diversos métodos; el más simple (aunque no el más elegante) es exigir que $U(x_b, x_a; t_{ba})$ sea solución de la ecuación de Schrödinger para $t_{ba} > 0$. Se obtiene de esta manera, con $S_{\rm cl}[b, a]$ dada en la ecuación (9.131),

$$U(x_b, x_a; t_{ba}) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \operatorname{sen} \omega t_{ba}}\right)^{1/2} \exp\left\{\frac{im\omega}{2\hbar \operatorname{sen} \omega t_{ba}} \left[\left(x_b^2 + x_a^2\right) \cos \omega t_{ba} - 2x_a x_b\right]\right\}, \tag{9.137}$$

que coincide con el resultado que se obtiene en el problema ilustrativo 11.4.

El resultado anterior puede extenderse directamente al caso en que el oscilador es excitado por una fuerza externa dependiente del tiempo, $f(t)$. El lagrangiano en este caso es

$$L = \tfrac{1}{2} m\dot{x}^2 - \tfrac{1}{2} m\omega^2 x^2 + f(t)x, \tag{9.138}$$

y la acción clásica resulta

$$\begin{aligned} S_f(x_b, x_a; t_{ba}) &= \frac{m\omega}{2 \operatorname{sen} \omega t_{ba}} \left[\left(x_b^2 + x_a^2\right) \cos \omega t_{ba} - 2x_a x_b\right] \\ &+ \frac{m\omega}{2 \operatorname{sen} \omega t_{ba}} \left[\frac{2x_b}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \operatorname{sen} \omega(t - t_a)\, dt + \frac{2x_a}{m\omega} \int_{t_a}^{t_b} f(t) \operatorname{sen} \omega(t_b - t)\, dt\right] \\ &- \frac{1}{m\omega \operatorname{sen} \omega t_{ba}} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t} f(t) f(s) \operatorname{sen} \omega(t_b - t) \operatorname{sen} \omega(s - t_a)\, dt\, ds. \end{aligned} \tag{9.139a}$$

La amplitud de transición es ahora inmediata:

$$U_f(x_b, x_a; t_{ba}) = \left(\frac{m\omega}{2\pi i\hbar \operatorname{sen} \omega t_{ba}}\right)^{1/2} e^{iS_f[b,a]/\hbar}. \tag{9.139b}$$

Vemos que en los casos lineales el problema se reduce a poco más que la determinación de la acción clásica.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 9.1. *Se solicita deducir la versión cuántica del teorema del virial de la mecánica clásica.*

Solución. El teorema del virial de la mecánica clásica suele derivarse cuando se analiza el comportamiento del promedio temporal de la cantidad $\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i$, en donde la suma se extiende sobre todas las partículas del sistema.[32] Para la derivación

[32] Véase, por ejemplo, H. Goldstein, *Classical Mechanics,* 2ª ed., Addison-Wesley, Reading, 1981, secciones 3-4. Como se verá más adelante, el teorema del virial está conectado con propiedades de invariancia de ciertas cantidades físicas frente a cambios de escala; un ejemplo simple de esta conexión puede verse en R. P. Feynman, *Statistical Mechanics,* Benjamin, 1972, sección 2.6.

de una forma cuántica de este teorema se puede partir de la misma idea, pero aplicada al promedio sobre el ensemble en un estado estacionario. Para simplificar la exposición, nos limitaremos al caso de una sola partícula.

Si se tiene un sistema en un estado estacionario, cuyo movimiento está restringido a una región finita del espacio, deberá cumplirse que

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\rangle = 0. \tag{1}$$

Por otra parte, de la ecuación de movimiento (9.20) se sigue que

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}}\rangle = \langle[\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}},\hat{H}]\rangle;$$

como

$$[x\hat{p}_x,\hat{H}] = [x\hat{p}_x,\frac{\hat{p}_x^2}{2m}] + [x\hat{p}_x,V] = [x,\hat{p}_x^2]\frac{\hat{p}_x}{2m} + x[\hat{p}_x,V] = i\hbar\frac{\hat{p}_x^2}{m} - i\hbar x\frac{\partial V}{\partial x},$$

resulta que

$$[\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}},\hat{H}] = i\hbar\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m} - \mathbf{r}\cdot\nabla V\right).$$

Al sustituir en la ecuación de movimiento anterior queda

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}\rangle = 2\langle\hat{T}\rangle - \langle\mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle.$$

Para el caso estacionario confinado, la condición (1) da el teorema del virial:[33]

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle\mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle. \tag{2}$$

Varios casos particulares son de interés. Por ejemplo, para un potencial central queda

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle r\frac{\partial V}{\partial r}\rangle,$$

y si además el potencial es de la forma $V = ar^n$, entonces

$$\langle\hat{T}\rangle = \frac{n}{2}\langle V\rangle = \frac{n}{n+2}E. \tag{3}$$

Para un oscilador armónico ($n = 2$) resulta $\langle\hat{T}\rangle = \langle V\rangle = E/2$, mientras que para un potencial coulombiano ($n = -1$) queda $\langle T\rangle = -\langle V\rangle/2 = -E$. Si el promedio cuántico se interpreta como un promedio temporal (lo que equivale a suponer que debido a la estocasticidad cada miembro del ensemble reproduce con el tiempo a todo el ensemble, es decir, que el sistema posee propiedades ergódicas), todos los resultados anteriores coinciden con los correspondientes clásicos.

El resultado (2) es directamente generalizable al sistema de N cuerpos:

$$2\sum_{i=1}^{N}\langle\hat{T}_i\rangle = \sum_{i=1}^{N}\langle\mathbf{r}_i\cdot\nabla V\rangle.$$

[33] El nombre viene del hecho de que a la cantidad $\mathbf{r}\cdot\nabla V$ se le llama virial.

De esto se sigue que si V es una función homogénea de grado n de todos sus argumentos $x_{ij} \equiv (\mathbf{r}_i)_j$, de manera que se cumple que

$$\sum_{j=1}^{3}\sum_{i=1}^{N}\langle x_{ij}\frac{\partial V}{\partial x_{ij}}\rangle = n\langle V\rangle,$$

sigue valiendo el resultado anterior, la ecuación (3), $\langle T\rangle = n\langle V\rangle/2$. Por ejemplo, para un átomo polielectrónico éste sería el caso, pues para el potencial de Coulomb:

$$V = -Ze^2\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_i} + e^2\sum_{i<j}^{N}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

se cumple que

$$V(\ldots \eta x_{ij} \ldots) = \frac{1}{\eta}V(\ldots x_{ij}\ldots),$$

como corresponde a un potencial homogéneo de grado $n = -1$. Esta propiedad simplifica considerablemente el cálculo de la energía media del átomo, pues basta calcular la energía cinética media y usar la fórmula $E = -\langle T\rangle$ que corresponde a $n = -1$.

La observación que acabamos de hacer sugiere la posibilidad de obtener el teorema del virial para potenciales homogéneos (de grado n) a partir de una transformación de escala. En efecto, con la transformación global de escala $x_{ij} \to \eta x_{ij}$ la energía cinética media, proporcional a ∇^2, se transforma en $\to \eta^2\langle T\rangle_\eta$, mientras que la energía potencial media se transforma, como hemos visto, en $\langle V(\ldots x_{ij}\ldots)\rangle \to \eta^{-n}\langle V(\ldots \eta x_{ij}\ldots)\rangle$. Por lo tanto, la energía media es

$$E = \langle T\rangle + \langle V\rangle = E_\eta = \eta^2\langle T\rangle_\eta + \eta^{-n}\langle V\rangle_\eta.$$

El teorema lo establecemos demandando que E_η corresponda a un mínimo, con $\eta = 1$, lo que da

$$\left.\frac{\partial E_\eta}{\partial \eta}\right|_{\eta=1} = \left[2\eta\langle T\rangle_\eta - n\eta^{-n-1}\langle V\rangle_\eta\right]_{\eta=1} = 2\langle T\rangle - n\langle V\rangle = 0, \qquad (3')$$

resultado que reproduce el anterior, la ecuación (3).

Podemos obtener una demostración alternativa de (2) de la siguiente manera. A partir de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg, ecuación (9.18), y de las reglas usuales de conmutación se tiene que

$$\begin{aligned}\frac{d^2x_ix_j}{dt^2} &= \frac{1}{i\hbar}\frac{d}{dt}[x_ix_j, \hat{H}] = -\frac{i\hbar}{m}\frac{d}{dt}[\delta_{ij} + x_i\partial_j + x_j\partial_i]\\ &= -\frac{1}{m}\left[\frac{\hbar^2}{m}\partial_i\partial_j + \tfrac{1}{2}x_j(\partial_i V) + \tfrac{1}{2}x_i(\partial_j V)\right].\end{aligned}$$

Si en esta expresión consideramos $i = j$, calculamos la traza (es decir, sumamos sobre i) y tomamos el valor esperado, queda

$$m\frac{d^2\langle \mathbf{r}^2\rangle}{dt^2} = 2\langle\hat{T}\rangle - \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle.$$

De aquí se sigue inmediatamente el teorema del virial para cualquier sistema estacionario acotado en términos del espacio.

El procedimiento anterior sugiere la posibilidad de obtener un teorema del virial generalizado.[34] En efecto, en un estado ligado estacionario, para cualquier operador $\hat{A}$ debe cumplirse que

$$i\hbar\langle\dot{\hat{A}}\rangle = \langle[\hat{A}, \hat{H}]\rangle = 0, \tag{4}$$

que es la generalización buscada. Tendremos oportunidad de usar esta forma del teorema en el problema ilustrativo 13.3 (véase asimismo el problema 9.17).

Problema ilustrativo 9.2. *Demuestre que un potencial del tipo $V \sim r^n$ sólo produce órbitas estables si $n > -2$.*

Solución. En el problema anterior vimos que en este caso $\langle E\rangle = (n+2)\langle V\rangle/2$; con la convención usual $V(r \to \infty) \to 0$, para que el sistema se encuentre en un estado ligado se requiere que se cumpla $\langle V\rangle < 0$ (potencial atractivo) y $E < 0$, lo que exige que $n + 2 > 0$, es decir, $n > -2$.

Este resultado muestra que tanto el potencial coulombiano como el potencial del oscilador armónico pueden producir estados ligados; pero la interacción entre dos dipolos magnéticos con potencial de interacción $V \sim r^{-3}$ no puede producir órbitas estables. La razón de este comportamiento es que el potencial radial efectivo (que se obtiene agregando a V el potencial asociado a la repulsión centrífuga, como veremos en el capítulo 13) tiene un mínimo en torno al cual se pueden producir los estados estacionarios sólo si $n > -2$, pues el potencial centrífugo crece conforme lo hace r^{-2}.

Con los resultados anteriores podemos estimar el radio de la órbita producida por un potencial coulombiano, siguiendo métodos análogos a los empleados en la derivación de la ecuación (8.72). Si escribimos $\langle V\rangle \sim -e^2/r_0$, $p \sim \hbar/r_0$ y, por lo tanto, $\langle T\rangle \sim \hbar^2/mr_0^2$ e igualamos $\langle\hat{T}\rangle$ y $-\langle V\rangle$, obtenemos $r_0 \sim \hbar^2/me^2$, que representa una correcta estimación del radio de Bohr (véase la ecuación (13.44)).

Problema ilustrativo 9.3. *Estudie el movimiento de un paquete de partículas libres en la descripción de Heisenberg.*

Solución. Las ecuaciones de movimiento de Heisenberg se siguen de la ecuación (9.36),

$$\dot{\hat{q}} = \frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{p}}, \qquad \dot{\hat{p}} = -\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{q}}.$$

El hamiltoniano de la partícula libre es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}.$$

Al sustituir, queda

$$\frac{d\hat{q}}{dt} = \frac{\hat{p}}{m}; \qquad \frac{d\hat{p}}{dt} = 0,$$

cuya solución general es:

$$\hat{p} = \hat{p}_0; \qquad \hat{q} = \hat{q}_0 + \frac{\hat{p}_0}{m}t, \tag{1}$$

[34] J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1762.

en donde $\hat{q}_0$ y $\hat{p}_0$ son los operadores que representan las condiciones iniciales. Los valores esperados, tanto de la posición como del momento, siguen las leyes clásicas,

$$\langle \hat{p} \rangle = \langle \hat{p}_0 \rangle, \tag{2a}$$

$$\langle \hat{q} \rangle = \langle \hat{q}_0 \rangle + \frac{\langle \hat{p}_0 \rangle}{m} t. \tag{2b}$$

Para las desviaciones cuadráticas de estas cantidades se obtiene

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle (\Delta p_0)^2 \rangle = \text{const.}, \tag{3a}$$

$$\langle (\Delta q)^2 \rangle = \langle (\Delta q_0)^2 \rangle + \langle \hat{p}_0 \hat{q}_0 + \hat{q}_0 \hat{p}_0 - 2\bar{q}_0 \bar{p}_0 \rangle \frac{t}{m} + \langle (\Delta p_0)^2 \rangle \frac{t^2}{m^2}; \tag{3b}$$

Mientras la dispersión del momento permanece constante (dado que ninguna fuerza efectiva actúa sobre el ensemble), la anchura espacial del paquete crece sin límites en el tiempo. Esto último es consecuencia de que las partículas más lentas cerca del borde posterior se rezagan, mientras que las más rápidas, cercanas al frente, se adelantan, y esto ocurre constantemente; a la larga, es la dispersión inicial del momento la que determina el valor de $\langle (\Delta q)^2 \rangle$. En el caso en que posiciones y momentos iniciales no están correlacionados, de tal forma que $\langle \hat{q}_0 \hat{p}_0 \rangle + \langle \hat{p}_0 \hat{q}_0 \rangle = 2\bar{q}_0 \bar{p}_0$, se obtiene (véase el problema 9.16):

$$\langle (\Delta q)^2 \rangle = \langle (\Delta q_0)^2 \rangle + \frac{\langle (\Delta p_0)^2 \rangle}{m^2} t^2. \tag{4}$$

De la ecuación (1) se sigue que el conmutador fundamental es

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \left[\hat{q}_0 + \frac{\hat{p}_0}{m} t, \hat{p}_0 \right] = [\hat{q}_0, \hat{p}_0] = i\hbar. \tag{5}$$

Vemos que las matrices correspondientes a las condiciones iniciales, aunque arbitrarias en principio, deben satisfacer las leyes cuánticas. Esto significa que las propiedades cuánticas del paquete están impresas desde el inicio. En particular, el conmutador inicial $[\hat{q}_0, \hat{p}_0] = i\hbar$ conduce a la desigualdad de Heisenberg (véase la ecuación (8.71)) $\langle (\Delta q_0)^2 \rangle \langle (\Delta p_0)^2 \rangle \geq \hbar^2/4$, y con ello a una limitación de los posibles valores mínimos de las dispersiones iniciales.

Problema ilustrativo 9.4. *En muchos problemas físicos sobre sistemas compuestos por dos subsistemas en interacción es posible considerar el hamiltoniano como la suma de dos contribuciones, una que corresponde al hamiltoniano de partes independientes y otra que describe sus interacciones. Demuestre que en estos casos es posible construir una descripción intermedia entre la de Schrödinger y la de Heisenberg, en donde el vector de estado evoluciona debido sólo a la presencia de las interacciones. Ésta es la llamada descripción de interacción (introducida por E. C. G. Stückelberg (1934), S. Tomonaga (1946), etc., y ampliamente utilizada en el desarrollo de la electrodinámica cuántica por J. Schwinger (de 1948 en adelante), Tomonaga, etcétera).*

Solución. Sea el hamiltoniano del sistema

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

en donde $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano de partículas (o campos) libres y $\hat{V}$ representa el hamiltoniano de interacción. Construimos una transformación unitaria $\hat{S}(t)$ definida en términos sólo del hamiltoniano libre y con ella pasamos de la descripción de Schrödinger a la de interacción; es decir, escribimos

$$|\psi_I\rangle = \hat{S}(t)|\psi_S\rangle, \tag{1}$$

en donde (véase la ecuación (9.39)):

$$\hat{S}(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}. \tag{2}$$

Al sustituir en la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial|\psi_S\rangle}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi_S\rangle,$$

y simplificando, se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial|\psi_I\rangle}{\partial t} = \hat{V}_I|\psi_I\rangle, \tag{3}$$

donde $\hat{V}_I$ representa el potencial (hamiltoniano) de interacción en la descripción de interacción, es decir (compárese con la ecuación (9.49)):

$$\hat{V}_I = \hat{S}(t)\hat{V}\hat{S}^{-1}(t). \tag{4}$$

Vemos que en esta descripción el vector de estado $|\psi_I\rangle$ evoluciona debido sólo a la interacción entre los subsistemas; si ésta fuera nula, estaríamos haciendo una descripción de Heisenberg. Por otra parte, si $\hat{F}_S$ representa un operador genérico en la descripción de Schrödinger, en la descripción de interacción se escribe como

$$\hat{F}_I = \hat{S}(t)\hat{F}_S\hat{S}^{\dagger}(t). \tag{5a}$$

De aquí se sigue, empleando métodos análogos a los usados en el texto, que la ecuación de evolución de $\hat{F}_I$ es

$$i\hbar\frac{d\hat{F}_I}{dt} = [\hat{F}_I, \hat{H}_0]. \tag{5b}$$

Vemos que la evolución de los operadores en la descripción de interacción la induce exclusivamente el hamiltoniano de los subsistemas libres, aun cuando ellos se encuentran en interacción. En otras palabras, en la descripción de interacción, la forma de las ecuaciones dinámicas fundamentales es la *misma* sea que interaccione o no. Esto y la ecuación (3) hacen extraordinariamente práctica a esta descripción para el estudio de sistemas complicados, pues una parte esencial de la teoría de sistemas *libres* (en particular, el conjunto de ecuaciones de movimiento) sigue siendo aplicable aun en presencia de la interacción. Resuelto el problema para $\hat{H}_0$, sólo hace falta resolver la ecuación (3) para determinar $|\psi_I\rangle$, que sustituye a la $|\psi_H\rangle_{H_0}$.

Problema ilustrativo 9.5. *Determine $d(\hat{G}_H)^n/dt$ si $\hat{G}_S$ no depende explícitamente del tiempo.*

Solución. Notemos primero que (véase la ecuación (9.55a)):

$$(\hat{G}^2)_H = e^{i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}\hat{G}_S^2 e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} = e^{i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}\hat{G}_S e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} e^{i\frac{\hat{H}}{\hbar}t}\hat{G}_S e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t} = (\hat{G}_H)^2.$$

Está claro que este resultado se generaliza a cualquier n:

$$(\hat{G}^n)_H = (\hat{G}_H)^n. \tag{1}$$

Como

$$i\hbar\frac{d\hat{G}_H^2}{dt} = [\hat{G}_H^2, \hat{H}_H] = \hat{G}_H[\hat{G}_H, \hat{H}_H] + [\hat{G}_H, \hat{H}_H]\hat{G}_H,$$

se sigue que

$$\frac{d\hat{G}_H^2}{dt} = \hat{G}_H\frac{d\hat{G}_H}{dt} + \frac{d\hat{G}_H}{dt}\hat{G}_H = 2\hat{G}_H\frac{d\hat{G}_H}{dt} + \left[\frac{d\hat{G}_H}{dt}, \hat{G}_H\right]. \tag{2}$$

Este resultado difiere de las reglas usuales (aparte del ordenamiento fijo) por el término del conmutador. En el caso general escribimos

$$i\hbar\frac{d\hat{G}_H^n}{dt} = \hat{G}_H^{n-1}\left[\hat{G}_H, \hat{H}_H\right] + \left[\hat{G}_H^{n-1}, \hat{H}_H\right]\hat{G}_H,$$

lo que da

$$\frac{d\hat{G}_H^n}{dt} = \hat{G}_H^{n-1}\frac{d\hat{G}_H}{dt} + \frac{d\hat{G}_H^{n-1}}{dt}\hat{G}_H = \sum_{k=0}^{n-1}\hat{G}_H^{n-k-1}\dot{\hat{G}}_H\hat{G}_H^k. \tag{3}$$

Nótese que los resultados anteriores se aplican a cualquier descripción. Las fórmulas obtenidas dan, por ejemplo,

$$m\frac{dx^2}{dt} = 2x\hat{p} - i\hbar, \qquad m\frac{dx^3}{dt} = x^2\hat{p} + 2x\hat{p}x - i\hbar x = 3x^2\hat{p} - 3i\hbar x.$$

Problema ilustrativo 9.6. *Obtenga las desigualdades de Heisenberg para $\hat{q}$ y $\hat{p}$ calculadas en tiempos diferentes, t y $t + \delta t$.*[35]

Solución. Según la ecuación (9.55a), cuando el hamiltoniano no depende del tiempo podemos escribir, en la descripción de Heisenberg:

$$\hat{p}(t + \delta t) = e^{i\hat{H}\delta t/\hbar}\hat{p}(t)e^{-i\hat{H}\delta t/\hbar}, \tag{1}$$

o bien, desarrollando en serie de Taylor:

$$\begin{aligned}\hat{p}(t + \delta t) &= \hat{p}(t) + \frac{i\delta t}{\hbar}[\hat{H}, \hat{p}] + \frac{1}{2!}\left(\frac{i\delta t}{\hbar}\right)^2[\hat{H}, [\hat{H}, \hat{p}]] + \cdots \\ &= p(t) - V'\delta t - \frac{(\delta t)^2}{4m}(\hat{p}V'' + V''\hat{p}) + \cdots\end{aligned}$$

De aquí se sigue que

$$[\hat{q}(t), \hat{p}(t + \delta t)] = [\hat{q}(t), \hat{p}(t)] + \frac{(\delta t)^2}{4m}[\hat{q}(t), \hat{p}V'' + V''\hat{p}] + \cdots,$$

[35] J.-M. Lévy-Leblond, *Am. J. Phys.* **40** (1972) 899.

es decir:

$$[\hat{q}(t), \hat{p}(t+\delta t)] = i\hbar \left[1 - \frac{V''}{2m}(\delta t)^2 + \cdots\right]. \tag{2a}$$

De la ecuación (8.70) se sigue de inmediato que las desviaciones estándar satisfacen la desigualdad de Heisenberg:

$$\Delta\hat{q}(t)\Delta\hat{p}(t+\delta t) \geq \frac{\hbar}{2}[1 - \frac{\langle V''\rangle}{2m}(\delta t)^2 + \cdots]. \tag{2b}$$

Mediante un procedimiento análogo se demuestra que

$$[\hat{q}(t), \hat{q}(t+\delta t)] = \frac{i\hbar}{m}\delta t + \cdots \tag{3a}$$

$$\Delta\hat{q}(t)\Delta\hat{q}(t+\delta t) \geq \frac{\hbar}{2m}|\delta t| + \cdots \tag{3b}$$

y que

$$[\hat{p}(t), \hat{p}(t+\delta t)] = i\hbar V''\delta t + \cdots \tag{4a}$$

$$\Delta\hat{p}(t)\Delta\hat{p}(t+\delta t) \geq \frac{\hbar}{2}|\langle V''(q(t))\rangle|\delta t + \cdots \tag{4b}$$

Estos resultados se extienden a δt arbitraria (solución exacta) para el caso del oscilador armónico del problema 11.23.

Problema ilustrativo 9.7. *Construya una desigualdad análoga a la ecuación (9.31), pero relacionada con el cambio espacial medio de la propiedad A del sistema.*

Solución. Al introducir

$$[\hat{p}, \hat{A}] = -i\hbar\frac{\partial\hat{A}}{\partial x}$$

en la ecuación (8.70) se obtiene

$$\langle(\Delta A)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{1}{4}\hbar^2\left|\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial x}\right\rangle\right|^2.$$

Al introducir la definición

$$\Delta_A x = \sqrt{\langle(\Delta A)^2\rangle}/\left|\left\langle\frac{\partial\hat{A}}{\partial x}\right\rangle\right|,$$

se obtiene (aquí $\Delta p = \sqrt{\langle(\Delta p)^2\rangle}$)

$$\Delta_A x\Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{1}$$

En forma análoga, partiendo de $[x, \hat{A}] = i\hbar\partial\hat{A}/\partial p$, se puede establecer la relación

$$\Delta x\Delta_A p \geq \frac{\hbar}{2}, \tag{2}$$

en donde

$$\Delta_A p = \sqrt{\langle(\Delta\hat{A})\rangle^2} \Big/ \left|\left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right\rangle\right|.$$

$\Delta_A x$ representa la distancia media que se requiere para que la propiedad A del sistema en el estado dado cambie en una cantidad del orden de su desviación estándar, y algo análogo para $\Delta_A p$. De aquí pueden derivarse relaciones adicionales como

$$\Delta x \Delta_A x \geq \frac{\hbar}{2} \frac{|\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial p} \rangle|}{|\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \rangle|},$$

etc. Los resultados anteriores generalizan las ecuaciones (8.74) y (8.76). Si se hace $\hat{A} = x$ en la ecuación (1) o $\hat{A} = \hat{p}$ en la ecuación (2), se recuperan las relaciones usuales de Heisenberg.

Problemas

9. 1. *a)* Los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ anticonmutan si se cumple que $\{\hat{A}, \hat{B}\} \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = 0$. Muestre que en general puede escribirse que el operador producto $\hat{C} = \hat{A}\hat{B}$ es $\langle C\rangle = {}^1\!/_2\langle\{A, B\}\rangle + {}^i\!/_2\langle -i\,[A, B]\rangle$, y que esto equivale a separar $\langle C\rangle$ en sus partes real e imaginaria y $\hat{C}$ en sus partes hermitiana y antihermitiana, respectivamente.

b) Muestre que los operadores $\hat{r}$ y $\hat{p}$ anticonmutan con el operador de paridad, mientras que $\hat{L}$ conmuta con él.

9. 2. Demuestre que los paréntesis de Poisson cumplen las siguientes reglas y compare con las propiedades de los conmutadores. ¿Puede hablarse de una propiedad de derivación de los paréntesis de Poisson?

$$[u, v]_{\text{clás}} = -[v, u]_{\text{clás}};$$
$$[u + v, w]_{\text{clás}} = [u, w]_{\text{clás}} + [v, w]_{\text{clás}};$$
$$[uw, v]_{\text{clás}} = u[w, v]_{\text{clás}} + [u, v]_{\text{clás}} w;$$
$$[u, [v, w]_{\text{clás}}]_{\text{clás}} + [v, [w, u]_{\text{clás}}]_{\text{clás}} + [w, [u, v]_{\text{clás}}]_{\text{clás}} = 0.$$

A la última expresión se le llama *identidad de Jacobi*.

9. 3. Demuestre que si dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan con $\hat{C}$, donde $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$, se cumple que $[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}]f'(\hat{B})$, para f una función arbitraria.

9. 4. Demuestre que dos operadores arbitrarios $\hat{f}$ y $\hat{g}$ cumplen que $e^{\hat{f}\hat{g}}\hat{f} = \hat{f}e^{\hat{g}\hat{f}}$.

9. 5. Calcule $d\langle\hat{T}\rangle/dt$ ($\hat{T}$ es el operador de energía cinética) de un sistema cuántico conservativo y analice el resultado.

9. 6. Generalice el teorema de Ehrenfest en el caso en que existe un campo magnético externo. (De ser necesario, puede consultarse la sección 13.5 para introducir el campo magnético en la teoría de Schrödinger.)

9. 7. En un problema dado se cambia la descripción del campo electromagnético mediante una transformación de norma realizada con una función arbitraria χ,

$$\mathbf{A} \to \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\chi; \quad \Phi \to \Phi' = \Phi - \frac{\partial \chi}{\partial t}.$$

Sean ψ y ψ' las funciones de onda que resuelven la correspondiente ecuación de Schrödinger para $(\mathbf{A}, \Phi)$ y $(\mathbf{A}', \Phi')$, respectivamente. Encuentre la relación entre ψ y ψ' y demuestre que el valor esperado de las variables $\mathbf{x}$ y $\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$ no se altera con el cambio de descripción. Analice los resultados.

9. 8. Demuestre explícitamente las ecuaciones (9.33) y (9.34).

9. 9. Demuestre que el espectro de un operador es invariante respecto de una transformación unitaria.

9. 10. Obtenga la ecuación de movimiento de $\hat{F}_H$ directamente a partir de la ecuación (9.55).

9. 11. Derive las ecuaciones de movimiento en la descripción de Schrödinger a partir de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg.

9. 12. Deduzca detalladamente la ecuación (3) del problema ilustrativo 9.1.

9. 13. Deduzca con detalle las ecuaciones (3) y (4) del problema ilustrativo 9.6.

9. 14. Calcule $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')]$ y $\Delta\hat{H}(t)\Delta\hat{H}(t')$ para los siguientes casos:

a) oscilador armónico, para $t' - t$ arbitraria;
b) caso potencial general, para $t' - t$ pequeña.

9. 15. Una caja de lado L contiene una partícula en su estado base. Repentinamente se separan las paredes de la caja a la distancia kL, con $1 < k < \infty$. Calcule la probabilidad de que la partícula ocupe el estado base en la nueva caja y determine el estado en que es más probable que quede la partícula. Analice los resultados como función de k. ¿Qué hubiera pasado si el tamaño de la caja cambiase muy lentamente?

9. 16. Demuestre que en general se cumple que

$$\frac{d\langle(\Delta x)^2\rangle}{dt} = \frac{1}{m}\langle\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x} - 2\bar{x}\bar{p}\rangle.$$

Este resultado muestra que para que σ_x^2 alcance un valor estacionario al transcurrir el tiempo, se requiere que la correlación simetrizada entre x y p tienda a desaparecer.

9. 17. Demuestre la validez de la siguiente versión tensorial del teorema del virial para un sistema de varias partículas:

$$\sum_\alpha \left\langle -\frac{1}{m^\alpha} p_i^\alpha p_j^\alpha \right\rangle + \sum_\alpha \left\langle x_i^\alpha \frac{\partial V}{\partial x_j^\alpha} \right\rangle = 0.$$

9. 18. Demuestre la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn:

$$\sum_k (E_k - E_n)|\langle k|x|n\rangle|^2 = \frac{\hbar^2}{2m}.$$

Sugerencia: Considere el elemento de matriz $\langle n|x\hat{H}x - x^2\hat{H}|n\rangle$.

Comentario: La importancia de reglas de suma como la presente radica en que las cantidades que aparecen en ellas son todas mensurables (midiendo frecuencias e intensidades de emisión, etc.), por lo que permiten comprobar las predicciones teóricas para los elementos de matriz involucrados. Esta famosa regla de suma fue establecida en 1925, antes de la mecánica cuántica moderna.

9. 19. *Demuestre la siguiente regla de suma (E. M. Ferreira y J. Sesma, 1967):

$$\sum_k (E_k - E_j)\left[\langle j|f|k\rangle\langle k|g|j\rangle + \langle j|g|k\rangle\langle k|f|j\rangle\right] = \frac{\hbar^2}{m}\langle j|\nabla f \cdot \nabla g|j\rangle,$$

donde f y g son funciones arbitrarias de la posición y el hamiltoniano es de la forma $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$. Nótese que con $f = g = x$ se recupera la regla de suma de Thomas-Reiche-Kuhn. *Sugerencia:* Considere el doble conmutador $[[\hat{A}, \hat{H}], \hat{B}]$ con $\hat{A}$ y $\hat{B}$ como operadores hermitianos y pase al caso en que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dependen sólo de $\mathbf{r}$.

Demuestre que una generalización de la regla anterior es (S. Wang, *Phys. Rev.* A **60** (1999) 262):

$$\sum_k (E_k - E_0) \left|\langle 0|f|k\rangle\right|^2 = \langle 0| \left[f,[f,H]\right] |0\rangle,$$

en donde f puede depender de $\mathbf{r}, \mathbf{p}$ o ambos (con ordenamiento especificado), y derive, en particular, la regla de suma monopolar

$$\sum_k (E_k - E_0) \left|\langle 0|\mathbf{r}^2|k\rangle\right|^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\langle 0|\mathbf{r}^2|0\rangle.$$

Problemas adicionales

9. 1. Demuestre que los operadores $\hat{P}_\pm$ definidos en el problema PIX.1 satisfacen todos los requerimientos apropiados para ser considerados como (un conjunto completo de) proyectores.

9. 2. Complete los cálculos de los conmutadores para llegar al resultado final a partir de la ecuación (PIX.42) en el problema PIX.6.

9. 3. Demuestre que la traza de un operador $\hat{A}$, $\operatorname{tr}\hat{A} = \sum_n \langle u_n|\hat{A}|u_n\rangle$, es independiente de la base ortonormal $\{|u_n\rangle\}$ que se elija para su evaluación.

9. 4. Demuestre que si el conjunto $\{|\varphi_n\rangle\}$ forma una base $\langle\varphi_n \mid \varphi_m\rangle = \delta_{nm}$, completa ortonormal, entonces el conjunto formado por los vectores

$$|\tilde{\varphi}_n\rangle = \hat{U}\,|\varphi_n\rangle\,,$$

con $\hat{U}$ un operador unitario, es también ortonormal. Esto muestra que un operador unitario que actúa sobre una base ortonormal genera otra base ortonormal.

9. 5. A partir el teorema del virial demuestre que:

I. Si el potencial $V(\mathbf{r})$ decrece radialmente en todo punto fuera del origen, no existen estados propios del hamiltoniano.
II. Si en todo punto fuera del origen se cumple que $r\cdot\nabla V(r) \leq -\gamma V(r)$, con $0 < \gamma < 2$, no existen valores propios del hamiltoniano con $E \geq 0$.
III. Para el caso coulombiano en que se cumplan las condiciones de aplicabilidad del teorema del virial, no existen estados ligados con $E \geq 0$.

9. 6. Demuestre que dos operadores hermitianos conmutan si poseen las mismas funciones propias.

9. 7. Demuestre que el conmutador de dos variables que se conservan es una cantidad conservada. *Observación:* Un resultado análogo se obtiene en la dinámica clásica para los paréntesis de Poisson.

9. 8. Demuestre que la dispersión del momento de un electrón sujeto a un movimiento unidimensional bajo el potencial $V = -Cx$, con $C > 0$, es constante.

9. 9. El hamiltoniano que describe un oscilador unidimensional en un campo eléctrico externo uniforme y constante es

$$H = \frac{p^2(t)}{2m} + \tfrac{1}{2}m\omega^2 x^2(t) - e\mathcal{E}x(t).$$

Derive las ecuaciones de Heisenberg de este sistema y resuélvalas en términos de las condiciones iniciales $\hat{x}(0)$ y $\hat{p}(0)$. Demuestre que para $t_2 \neq t_1$, $[x(t_1), x(t_2)] \neq 0$.

9. 10. Un estado de partículas libres está descrito por la función de onda

$$\psi_{p_0}(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ip_0 x/\hbar}.$$

Determine la función de onda que describe este estado en la representación p.

9. 11. Una transformación de Galileo del sistema de coordenadas S conduce a un nuevo sistema S', en movimiento relativo con velocidad constante $\mathbf{v}$ respecto del primero. La descripción clásica de esta transformación es

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}t, \qquad \mathbf{p}' = \mathbf{p} - m\mathbf{v}.$$

La forma de las ecuaciones clásicas de movimiento permanece invariante frente a esta transformación, lo que muestra que los dos sistemas son dinámicamente equivalentes, y que la noción de reposo absoluto es ajena a la mecánica clásica.

Es de esperarse que un principio similar opere en la mecánica cuántica. Demuestre que la ecuación general de Schrödinger es invariante (salvo por la posible adición de una constante irrelevante a la energía) frente a la transformación

$$\psi'(\mathbf{r}', t) = e^{-im\mathbf{v}\cdot\mathbf{r}'/\hbar}\psi(\mathbf{r}' + \mathbf{v}t, t).$$

Alternativamente, la transformación de Galileo en mecánica cuántica se escribe así:

$$\psi'(\mathbf{r}', t) = e^{-i\mathbf{v}\cdot(m\mathbf{r}' - \hat{\mathbf{p}}t)/\hbar}\psi(\mathbf{r}', t).$$

Demuestre, usando la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff analizada en el problema ilustrativo 10.1, que ambas expresiones son equivalentes. Demuestre asimismo que para una función arbitraria $f(\mathbf{z})$ se cumple que

$$\langle\psi| f(\mathbf{r}) |\psi\rangle = \langle\psi'| f(\mathbf{r}' + \mathbf{v}t) |\psi'\rangle, \qquad \langle\psi| f(\mathbf{p}) |\psi\rangle = \langle\psi'| f(\mathbf{p}' + m\mathbf{v}) |\psi'\rangle.$$

9. 12. Un átomo de hidrógeno en su estado base se mueve con velocidad $\mathbf{v}$ respecto del laboratorio. Repentinamente, una colisión detiene el protón nuclear. ¿Cuál es la probabilidad de que el átomo permanezca en su estado base?

Sugerencia: Para simplificar, considere despreciable la masa del electrón, donde sea prudente.

9. 13. Considere el operador $\hat{A}$ definido por

$$\hat{A}\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(x - x')\, \psi(x')\, dx',$$

donde $\theta(x - x')$ es la función escalón

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0; \\ 1, & x > 0. \end{cases}$$

Si ψ y $d\psi/dx$ son integrables para $|x| \to \infty$, demuestre que

$$\hat{A} = \left(\frac{d}{dx}\right)^{-1}.$$

9. 14. Calcule explícitamente $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')]$ y $\Delta\hat{H}(t)\Delta\hat{H}(t')$ para los dos casos mencionados en el problema 9.14.

9. 15. Calcule la vida media de los dos primeros estados excitados de un electrón ligado a un pozo de potencial cuadrado infinito de anchura a, en ausencia de campos externos.

*10. Tópicos complementarios de la teoría de representaciones

*10.1. Comentarios sobre la representación en el espacio de Hilbert

En este capítulo vamos a ampliar algunos tópicos importantes estudiados en capítulos precedentes, por lo que aquí incluimos poco material esencialmente nuevo; su omisión en una primera lectura no debe crear problemas de continuidad, pues puede considerarse el presente como material de referencia. Empezaremos con algunas observaciones informales sobre el espacio de Hilbert; en el apéndice al final del capítulo (sección 10.7) se precisa la noción de espacio de Hilbert.

El espacio vectorial lineal definido por las funciones $\psi_n(x)$ con $\int \psi_n^* \psi_n \, dx < \infty$ —es decir, el conjunto de funciones de cuadrado integrable— es $\mathcal{L}^2(\mathbf{R})$; con el producto interno definido como $(\psi_n, \psi_m) = \int \psi_n^* \psi_m \, dx$, tiene la estructura de un espacio de Hilbert $\mathcal{H}$ (es decir, es isomorfo respecto de este espacio). Pero hay que añadir dos observaciones importantes.

a) No todas las funciones en $\mathcal{L}^2$ son de interés en la mecánica cuántica. En esta teoría nos interesan sólo funciones continuas, con derivada continua, univaluadas, etc. (lo que hemos llamado "funciones bien comportadas" o "suficientemente continuas"). Luego, el conjunto de funciones de onda subtiende un subespacio del espacio de Hilbert, que podemos denotar como $\mathcal{H}_Q$, con $\mathcal{H}_Q \subset \mathcal{H}$.

b) Al considerar el caso del espectro continuo, la condición de normalización sobre la unidad ($\int \psi_n^* \psi_m \, dx = \delta_{nm}$) deja de ser válida y, como se vio en el capítulo 4, debe generalizarse sobre la delta de Dirac. Con esto las funciones de onda se salen de $\mathcal{L}^2$ y del espacio de Hilbert. Estas bases continuas, (fundamentalmente las de partícula libre), pertenecen a un espacio de Banach (*cf.* la sección 10.7), pero se manejan *formalmente* como funciones en el espacio de Hilbert. La justificación de esto se basa en que es posible demostrar que toda función en $\mathcal{L}^2$ suficientemente regular (como son las funciones en $\mathcal{H}_Q$) puede ser desarrollada en las nuevas bases. De hecho, en estos casos, se trata de desarrollos similares al de Fourier. Sin embargo, al operar con las bases continuas que no pertenecen a $\mathcal{H}_Q$ debe procederse con cuidado, pues pueden darse casos "patológicos" que conduzcan a posibles dificultades. Por ejemplo, por construcción a cada ket le corresponde un bra, pero pueden llegar a existir bras a los cuales no corresponda ningún ket.

Vale la pena detenerse un poco en el ejemplo que proporcionan las ondas planas $\varphi_p(x)$ (ecuación (4.33)). Para ello consideramos una función $\psi(x)$ en $\mathcal{H}_Q$ y su transformada de Fourier $\tilde{\psi}(p)$, que están relacionadas como sigue:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar}\, dp, \tag{10.1a}$$

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar}\, dx. \tag{10.1b}$$

La función (normalizada a la Dirac)

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$$

describe una onda plana, y nos permite reexpresar las ecuaciones (10.1) en la forma

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) \varphi_p(x)\, dp; \tag{10.2a}$$

$$\tilde{\psi}(p) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_p^*(x) \psi(x)\, dx = (\varphi_p, \psi). \tag{10.2b}$$

Ésta es precisamente la estructura de los resultados generales

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x), \qquad c_n = (\varphi_n, \psi) = \int \varphi_n^*(x) \psi(x)\, dx,$$

que se aplican a funciones y bases en $\mathcal{H}_Q$. Así, por ejemplo, $\tilde{\psi}(p)$ resulta ser el análogo del coeficiente c_n; tanto c_n como $\tilde{\psi}(p)$ representan las componentes de la función $\psi(x)$ en dos bases diferentes (la discreta $\varphi_n(x)$ y la continua $\varphi_p(x)$).

La analogía va más lejos, pues (como vimos ya desde el capítulo 4) la propiedad de cerradura para bases de $\mathcal{H}_Q$, $\sum_n \varphi_n(x)\varphi_n^*(x') = \delta(x - x')$, tiene su análogo en la base continua:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_p(x) \varphi_p^*(x')\, dp = \delta(x - x'). \tag{10.3}$$

Sin embargo, se hace necesario definir el producto escalar $(\varphi_p, \varphi_{p'})$ sobre la función δ de Dirac (lo que llamamos normalización de Dirac en el capítulo 4):

$$(\varphi_p, \varphi_{p'}) = \int \varphi_p^*(x) \varphi_{p'}(x)\, dx = \delta(p - p'). \tag{10.4}$$

Estos resultados sirven de base para legitimar el manejo propuesto en los capítulos 4 y 8 de las bases continuas.

A cada función $\psi(x)$ en $\mathcal{H}_Q$ hemos hecho corresponder un ket $|\psi\rangle$, por lo que los kets de interés pertenecen a un subespacio $\mathcal{H}_K$ del espacio de Hilbert de todos los kets (pero véase el problema ilustrativo 10.6). El espacio $\mathcal{H}_K$ es isomorfo respecto de $\mathcal{H}_Q$, pero deben distinguirse claramente uno del otro. A $\mathcal{H}_K$ se le llama espacio de *estados del sistema* y la asociación que hemos hecho es

$$\psi(x) \in \mathcal{H}_Q \Longleftrightarrow |\psi\rangle \in \mathcal{H}_K.$$

Podemos efectuar la construcción de los bras como sigue. Asociado a cada ket $|\psi\rangle$ en $\mathcal{H}_K$ podemos construir un *número* complejo $\Phi(|\psi\rangle) = \langle\Phi|\psi\rangle$ como un funcional lineal,

$$|\psi\rangle \in \mathcal{H}_K \xrightarrow{\Phi} \Phi(|\psi\rangle) \in \mathbb{C}, \qquad \Phi(a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle) = a\Phi(|\psi_1\rangle) + b\Phi(|\psi_2\rangle). \quad (10.5)$$

Es posible demostrar que el conjunto $\{\Phi(|\psi\rangle) \mid |\psi\rangle \in \mathcal{H}_K\}$ genera un espacio vectorial lineal $\mathcal{H}_K^*$, que es el llamado espacio dual de $\mathcal{H}_K$. Los elementos de $\mathcal{H}_K^*$ son los bras $\langle\Phi|$ y se cumple que $\Phi(|\psi\rangle) = \langle\Phi|\psi\rangle$, como se acaba de señalar para mayor claridad de la exposición. Es posible demostrar además que a cada ket le corresponde un bra con el producto escalar dado por $(|\varphi\rangle, |\psi\rangle) = \langle\varphi|\psi\rangle$ y que la correspondencia es antilineal, $a|\psi_1\rangle + b|\psi_2\rangle \to a^*\langle\psi_1| + b^*\langle\psi_2|$, entre otras propiedades.

*10.2. Producto tensorial de espacios de estado

Existen diversas situaciones en que se hace necesario multiplicar diferentes espacios de Hilbert ($\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$, etc.) para obtener un espacio mayor, capaz de acomodar la descripción de un sistema más amplio. Un ejemplo inmediato lo ofrece un problema unidimensional de una partícula (en el espacio $\mathcal{H}_x$, digamos) cuando se generaliza al caso tridimensional, cuyos vectores de estado estarán en el espacio $\mathcal{H}_\mathbf{r}$, producto de los espacios $\mathcal{H}_x, \mathcal{H}_y, \mathcal{H}_z$. Más adelante encontraremos ejemplos similares al combinar momentos angulares, introducir el espín del electrón, formar sistemas a partir de subsistemas separados, etc. El producto tensorial de espacios se llama *producto de Kronecker* y se denota con el símbolo $\otimes$.

Intuitivamente podemos proceder como sigue. Sean $|\psi(1)\rangle$ y $|\phi(2)\rangle$ vectores en $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$, respectivamente; a cada vector en $\mathcal{H}_1$ puede corresponder cualquier estado de $\mathcal{H}_2$, por lo que el espacio producto $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ contiene todos los posibles vectores $|\psi(1)\rangle \otimes |\phi(2)\rangle$. En particular, si las bases de $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$ son $\{|u_k(1)\rangle\}$ y $\{|v_l(2)\rangle\}$, respectivamente, la base de $\mathcal{H}$ es $\{|u_k(1)\rangle|v_l(2)\rangle\}$ (aquí el orden es indiferente). Consideremos como ejemplo un sistema cuántico que consiste de una partícula que puede estar en cualquiera de los estados $|u_1\rangle$ y $|u_2\rangle$, y otra que puede ocupar cualquiera de los tres estados $|v_1\rangle$, $|v_2\rangle$, $|v_3\rangle$.[1] Si nos concentramos en estas propiedades (es decir, si ignoramos el resto de las propiedades de cada subsistema), $\mathcal{H}_1$ posee 2 dimensiones y $\mathcal{H}_2$, 3 dimensiones (son isomorfos respecto de los espacios $\mathbb{C}^2$ y $\mathbb{C}^3$ formados por las matrices columna de dimensión 2 y 3, respectivamente), mientras que el espacio producto $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ posee 6 dimensiones (es isomorfo respecto del espacio $\mathbb{C}^6$). Los 6 posibles estados ortogonales del sistema compuesto, que forman una base de $\mathcal{H}$, son $|u_1\rangle|v_1\rangle$, $|u_1\rangle|v_2\rangle$, $|u_1\rangle|v_3\rangle$, $|u_2\rangle|v_1\rangle$, $|u_2\rangle|v_2\rangle$, $|u_2\rangle|v_3\rangle$, y el estado general en este espacio es una combinación lineal de ellos.

[1] Un caso concreto es un sistema compuesto por el espín del electrón y una partícula con momento angular de valor 1 (en unidades de $\hbar$). Como se verá más adelante, el espín del electrón puede estar sólo en dos estados, que suelen denotarse como $|+\rangle$ y $|-\rangle$ (espín hacia arriba y espín hacia abajo, en el folklore convencional), mientras que una partícula con momento angular 1 puede tener 3 estados, que usualmente se denotan como $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$, $|1,-1\rangle$. El estado general del sistema compuesto es una superposición arbitraria (normalizada) de los 6 estados producto $|+\rangle|1,1\rangle$, $|+\rangle|1,0\rangle$, $|+\rangle|1,-1\rangle$, $|-\rangle|1,1\rangle$, $|-\rangle|1,0\rangle$, $|-\rangle|1,-1\rangle$.

Un resultado muy importante es el siguiente. Considérense los vectores $|\psi(1)\rangle$ y $|\phi(2)\rangle$, que se desarrollan en las bases de $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$ en la forma

$$|\psi(1)\rangle = \sum a_k |u_k(1)\rangle, \qquad |\phi(2)\rangle = \sum b_l |v_l(2)\rangle. \tag{10.6a}$$

Tenemos entonces que

$$|\psi(1)\rangle \otimes |\phi(2)\rangle = \sum a_k b_l |u_k(1)\rangle |v_l(2)\rangle, \tag{10.6b}$$

que muestra que las componentes del vector producto tensorial son el producto de las componentes de los factores. Dado un vector arbitrario $|\Phi\rangle$ en $\mathcal{H}$, su desarrollo es

$$|\Phi\rangle = \sum_{k,l} c_{kl} |u_k(1)\rangle |v_l(2)\rangle. \tag{10.7}$$

Vemos que este vector puede reducirse a un producto tensorial de vectores en $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$ *sólo* si los coeficientes c_{kl} se factorizan como $a_k b_l$. Esto muestra que existen vectores en $\mathcal{H}$ que *no* puedan escribirse como un simple producto $|\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$, aunque todos los vectores de este espacio pueden escribirse como una suma de tales productos, de la forma(10.7).[2]

En la práctica de la mecánica cuántica, se acostumbra omitir el símbolo $\otimes$ y escribir, por ejemplo,

$$|\psi(1)\phi(2)\rangle = |\psi(1)\rangle \otimes |\phi(2)\rangle = |\psi(1)\rangle |\phi(2)\rangle.$$

El producto escalar de dos vectores en $\mathcal{H}$ se define como

$$\langle \psi_1(1)\phi_1(2) | \psi_2(1)\phi_2(2)\rangle = \langle \psi_1(1)|\psi_2(1)\rangle \langle \phi_1(2)|\phi_2(2)\rangle, \tag{10.8}$$

y es fácil comprobar que cumple correctamente con las propiedades del producto escalar.

Por último, consideramos la acción de operadores sobre vectores en $\mathcal{H}$. Sea $\hat{A}(1)$ un operador lineal que opera en $\mathcal{H}_1$. Para que pueda actuar sobre un vector en $\mathcal{H}$, tenemos que *extender* $\hat{A}(1)$ al espacio $\mathcal{H}$; la extensión $\hat{A}_{\mathcal{H}}(1)$ de $\hat{A}(1)$ en $\mathcal{H}$ satisface la siguiente definición:

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(1)|\psi(1)\phi(2)\rangle = \left[\hat{A}(1)|\psi(1)\rangle\right] \otimes |\phi(2)\rangle = \sum_{k,l} c_{kl} \left[\hat{A}(1)|u_k(1)\rangle\right] |v_l(2)\rangle. \tag{10.9}$$

Se procede en forma análoga para operar con operadores $\hat{B}(2)$ o $\hat{A}(1) \otimes \hat{B}(2)$. Es posible escribir la extensión de un operador de manera simple introduciendo los operadores identidad $\mathbb{1}(1)$ y $\mathbb{1}(2)$ en $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$, respectivamente. Se tiene

$$\hat{A}_{\mathcal{H}}(1) = \hat{A}(1) \otimes \mathbb{1}(2), \qquad \hat{B}_{\mathcal{H}}(2) = \mathbb{1}(1) \otimes \hat{B}(2). \tag{10.10}$$

Se sigue que para toda $\hat{A}$ y toda $\hat{B}$,

$$[\hat{A}_{\mathcal{H}}(1), \hat{B}_{\mathcal{H}}(2)] = 0, \tag{10.11}$$

y

$$\left(\hat{A}(1) \otimes \hat{B}(2)\right) |\Phi\rangle = \sum_{k,l} c_{kl} \left(\hat{A}(1)|u_k(1)\rangle\right) \left(\hat{B}(2)|v_l(2)\rangle\right). \tag{10.12}$$

[2] Más adelante descubriremos que en la existencia de estos estados no factorizables radica el fenómeno de *entrelazamiento* (entre estados, *entanglement* en inglés), de gran importancia teórica y práctica (véase por ejemplo la sección 15.5).

10.3. Cambios de representación

En la sección 9.5 vimos la técnica para pasar de una representación de un operador a otra mediante una transformación unitaria; vamos a extendernos aquí un poco más sobre la teoría de representaciones, prestando atención en primer lugar a los vectores de estado y sus transformaciones. Consideremos un ket genérico $|\chi\rangle$; con los métodos ya expuestos expresamos $|\chi\rangle$ en cierta representación Q en términos de sus vectores propios, $\hat{Q}|u_k\rangle = q_k|u_k\rangle$,

$$|\chi\rangle = \sum_k |u_k\rangle\langle u_k|\chi\rangle = \sum_k \chi_k|u_k\rangle, \tag{10.13}$$

en donde las

$$\chi_k = \langle u_k|\chi\rangle \tag{10.14}$$

son las componentes de $|\chi\rangle$ en la base $\{|u_k\rangle\}$. Estas componentes arregladas en una matriz columna

$$\begin{pmatrix} \langle u_1|\chi\rangle \\ \langle u_2|\chi\rangle \\ \vdots \\ \langle u_k|\chi\rangle \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{10.15}$$

dan la representación matricial del estado $|\chi\rangle$ en la representación Q o en la base $\{|u_k\rangle\}$, como se prefiera decir. Una construcción similar, *mutatis mutandi,* sirve para representar a los bras. Análogamente, el mismo estado $|\chi\rangle$ en la representación de otro operador $\hat{R}$ con eigenvectores $|v_n\rangle$ es

$$|\chi\rangle = \sum_n |v_n\rangle\langle v_n|\chi\rangle = \sum_n \chi_n|v_n\rangle, \tag{10.16}$$

lo que nos proporciona *otro* conjunto de componentes $\chi_n = \langle v_n|\chi\rangle$ y, en consecuencia, otra matriz columna diferente de la anterior que representa igualmente al ket $|\chi\rangle$, sólo que en la nueva base. Ambas representaciones son enteramente equivalentes, como lo demuestra el hecho de que podemos pasar de una a la otra mediante una transformación unitaria, como hemos visto y repasaremos a continuación.

De la ecuación (10.13) se sigue que la función de onda $\langle v_n|\chi\rangle$ puede escribirse en términos de las funciones de onda $\langle u_k|\chi\rangle$ de la siguiente manera:

$$\langle v_n|\chi\rangle = \sum_k \langle v_n\,|u_k\rangle\langle u_k|\chi\rangle = \sum_k t_{nk}\chi_k, \tag{10.17a}$$

donde se ha introducido el operador $\hat{T}$ con elementos de matriz t_{nk} dados por

$$t_{nk} = \langle v_n\,|u_k\rangle. \tag{10.17b}$$

Podemos realizar la operación complementaria con la ecuación (10.16), lo que es equivalente a invertir la ecuación (10.17a), para obtener

$$\langle u_k|\chi\rangle = \sum_k \langle u_k\,|v_n\rangle\langle v_n|\chi\rangle = \sum_k t^\dagger_{kn}\chi_n. \tag{10.17c}$$

En el caso de bases continuas se obtienen resultados análogos, naturalmente sustituyendo las sumas por integrales:

$$\langle q|\chi\rangle = \int \langle q|p\rangle \langle p|\chi\rangle \, dp, \qquad \langle p|\chi\rangle = \int \langle p|q\rangle \langle q|\chi\rangle \, dq. \tag{10.18}$$

Las expresiones anteriores muestran que los elementos de la matriz de transformación $\hat{T}$ entre bases son los productos escalares de los vectores de ambas bases. Al escribir los resultados anteriores en la forma

$$|\chi\rangle_Q = \hat{T}|\chi\rangle_R, \qquad |\chi\rangle_R = \hat{T}^\dagger|\chi\rangle_Q \tag{10.19}$$

y al sustituir la primera en la segunda de estas expresiones, se obtiene

$$|\chi\rangle_R = \hat{T}^\dagger|\chi\rangle_Q = \hat{T}^\dagger\hat{T}|\chi\rangle_R \quad \Rightarrow \quad \hat{T}^\dagger\hat{T} = \mathbb{I}. \tag{10.20}$$

Procediendo en el orden inverso se obtiene $\hat{T}\hat{T}^\dagger = \mathbb{I}$, lo que verifica que la matriz de la transformación es unitaria, $\hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1}$.

Un ejemplo concreto e importante de cambio de representación lo ofrecen las ecuaciones (10.1),

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(p) e^{ipx/\hbar} \, dp, \tag{10.21a}$$

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} \, dx, \tag{10.21b}$$

las que podemos reescribir en la siguiente forma, con $\langle x|p\rangle$ la función de onda de partícula libre:

$$\langle x|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|p\rangle\langle p|\psi\rangle \, dp, \tag{10.22a}$$

$$\langle p|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle p|x\rangle\langle x|\psi\rangle \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\langle x|p\rangle\right)^* \langle x|\psi\rangle \, dx, \tag{10.22b}$$

que representan claramente un caso particular de la ecuación (10.18). Vemos aquí como las funciones de onda de partícula libre desempeñan el papel de elementos de matriz de la transformación que nos lleva de la representación x a la p, o viceversa.

Para realizar el cambio de representación de los operadores basta realizar la correspondiente transformación unitaria usando la teoría desarrollada en la sección 9.5, y, más en particular, la ecuación (9.53e) $\hat{A}_R = \hat{U}^\dagger \hat{A}_Q \hat{U}$ (con el cambio de notación $\hat{U} \to \hat{T}$). Así, dado el operador $\hat{F}$ en la representación Q (es decir, en la base u_k) $F_{k'k''} = \langle u_{k'}|\hat{F}|u_{k''}\rangle$ su representación en la base v_n es

$$\langle v_{n'}|\hat{F}|v_{n''}\rangle = \sum_{k',k''} \langle v_{n'}\,|u_{k'}\rangle\langle u_{k'}|\hat{F}|u_{k''}\rangle\langle u_{k''}|\,v_{n''}\rangle \,, \tag{10.23}$$

o bien,

$$\hat{F}_{n'n''} = \sum_{k',k''} t_{n'k'} \hat{F}_{k'k''} t^\dagger_{k''n''}. \tag{10.24}$$

Los resultados anteriores revelan diversos sentidos del producto escalar de dos kets. En concreto podemos entender $\langle q|n\rangle$ como:

I. la función de onda del estado $|n\rangle$ en la representación q,

$$\varphi_n(q) = \langle q|n\rangle;$$

II. la conjugada de la función de onda del estado $|q\rangle$ en la representación n,

$$\langle q|n\rangle = \langle n|q\rangle^*;$$

III. la función de transformación (o su conjugada), que nos permite pasar de la representación n a la q, y viceversa:

$$\langle q|\chi\rangle = \sum_n \langle q\,|n\rangle\langle n|\chi\rangle, \qquad \langle q'|\hat{F}|q''\rangle = \sum_{n',n''} \langle q'\,|n'\rangle\langle n'|\hat{F}|n''\rangle\langle n''|\,q''\rangle\,.$$

En todos estos ejemplos hemos supuesto que la variable posee un espectro o bien continuo o bien discreto; éste no es el caso general, pero si las sumas o las integrales se entienden en el sentido de cubrir tanto la parte continua como la discreta, los resultados anteriores conservan su validez. (Véase el problema 10.1.)

*10.4. Representaciones de coordenadas y de momentos

Las dos representaciones más importantes en la mecánica cuántica son la de las coordenadas espaciales (espacio de configuración) y la de momentos, por lo que es conveniente estudiarlas con algún detenimiento. En las secciones 10.1 y 10.2 vimos que la transición de la representación momental a la de coordenadas espaciales se realiza con ayuda de la función de transformación

$$\varphi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \tag{10.25}$$

y la transformación inversa, con la función $\varphi_p^*(x) = \varphi_x(p)$; $\varphi_p(x)$ es la función de onda de partícula libre, es decir, el eigenestado de $\hat{p}$ en el espacio x, así como $\varphi_x(p)$ es la eigenfunción de $\hat{x}$ en el espacio p. Esto significa que deben cumplirse las ecuaciones de eigenvalores

$$\hat{p}\varphi_p(x) = p\varphi_p(x), \tag{10.26}$$
$$\hat{x}\varphi_x(p) = x\varphi_x(p). \tag{10.27}$$

Sustituyendo (10.25) en (10.26) comprobamos que $\hat{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. De igual manera, la combinación de (10.25) con (10.27), tomando en cuenta que $\varphi_x(p) = \varphi_p^*(x)$, da

$$\hat{x}e^{-ipx/\hbar} = xe^{-ipx/\hbar} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p}e^{-ipx/\hbar},$$

lo que significa que

$$\hat{x} = i\hbar\frac{\partial}{\partial p} \tag{10.28}$$

es el operador de posición en la representación de momentos.

Es instructivo volver a derivar los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$ a partir de la teoría general de representaciones. Partimos de la observación de que todo operador es diagonal en

su propia representación, como muestra la ecuación (8.46*b*), por lo que los elementos de matriz del operador $\hat{p}$ en la representación continua p son

$$\langle p'|\hat{p}|p''\rangle = p''\delta(p'-p''). \tag{10.29}$$

Para pasar a la representación x del operador $\hat{p}$ usamos la fórmula general (10.23), lo que nos permite escribir

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{p}|x''\rangle = \int dp'\,dp''\langle x'|p'\rangle\langle p'|\hat{p}|p''\rangle\langle p''|x''\rangle &= \int dp'\,dp''p''\delta(p'-p'')\langle x'|p'\rangle\langle p''|x''\rangle \\ &= \int dpp\langle x'|p\rangle\langle p|x''\rangle,\end{aligned}$$

en donde hemos omitido la prima de la variable de integración. De la ecuación (10.25), para los elementos de la transformación, obtenemos

$$p\langle p|x\rangle = p\langle x|p\rangle^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}pe^{-ipx/\hbar} = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle p|x\rangle,$$

de donde se sigue que

$$\langle x'|\hat{p}|x''\rangle = i\hbar\int dp\langle x'|p\rangle\frac{\partial}{\partial x''}\langle p|x''\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\int dp\langle x'|p\rangle\langle p|x''\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial x''}\langle x'|x''\rangle,$$

es decir:

$$\langle x'|\hat{p}|x\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x). \tag{10.30}$$

Vemos que la matriz que representa a $\hat{p}$ en la representación x no es diagonal, como era de esperarse. Para expresar este resultado en su forma usual escribimos, a partir de (10.30), para un estado $|\alpha\rangle$ cualquiera:

$$\begin{aligned}\langle x'|\hat{p}|\alpha\rangle = \int dx\langle x'|\hat{p}|x\rangle\langle x|\alpha\rangle &= i\hbar\int dx\left(\frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x)\right)\langle x|\alpha\rangle \\ &= -i\hbar\int dx\delta(x'-x)\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\alpha\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x'}\langle x'|\alpha\rangle,\end{aligned}$$

expresión que nos conduce a la fórmula usual

$$\hat{p}\psi(x) = -i\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial x},$$

en donde se escribió $\langle x|\alpha\rangle = \psi(x)$ y el operador $\hat{p}$ está en la representación x. Un cálculo complementario al anterior y que omitimos por ser enteramente similar, conduce a la expresión (10.28).

Como vimos antes (ecuaciones (10.1)), podemos expresar el estado $|\psi\rangle$ en la representación x en términos de $\langle p|\psi\rangle$ y viceversa, mediante una transformación de Fourier:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int dp\tilde{\psi}(p)e^{ipx/\hbar}, \tag{10.31}$$

etc. En forma análoga, la representación p de un operador se obtiene a partir de la representación x mediante una doble transformación de Fourier. En efecto,

usando la ecuación (10.24) para la transformación de los elementos de matriz de un operador, obtenemos en el presente caso

$$F(p',p)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\int dx' e^{i(px-p'x')/\hbar}F(x',x). \tag{10.32}$$

En este hecho se basa una de las razones de la utilidad de la representación de momentos en la mecánica cuántica, pues es al menos tan útil pasar a la representación de momentos como útil pueda ser el hacer una transformación de Fourier en el caso considerado. Por ejemplo, en el problema ilustrativo 5.2 analizamos parcialmente el problema de una partícula en un campo externo uniforme, cuyos estados estacionarios están dados por la ecuación de Schrödinger ($\mathcal{E}$ es una constante, proporcional a la intensidad del campo):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}-\mathcal{E}x\psi=E\psi, \tag{10.33}$$

o, en términos de la variable $q=x+E/\mathcal{E}$:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(q)-\mathcal{E}q\psi(q)=0. \tag{10.34}$$

Esta ecuación diferencial es de segundo orden en la representación de coordenadas, pero sólo de primer orden en la representación de momentos, en la que $\hat{q}$ está dada por la fórmula (10.28). Pasando a esta representación (es decir, haciendo una transformación de Fourier) se obtiene

$$\frac{p^2}{2m}\varphi-i\hbar\mathcal{E}\frac{\partial\varphi}{\partial p}=0, \tag{10.35}$$

cuya solución es inmediata:

$$\varphi(p)=\varphi_0\exp\left(-\frac{ip^3}{6m\hbar}\mathcal{E}\right). \tag{10.36a}$$

La transformada inversa de Fourier de esta función

$$\psi(q)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int\varphi(p)e^{ipq/\hbar}dp \tag{10.36b}$$

es una función de Airy, que puede expresarse en términos de funciones de Bessel; sin embargo, el tema es incidental para nosotros, por lo que no lo desarrollaremos más aquí. El ejemplo muestra la importancia de seleccionar correctamente la representación específica en que habrá de resolverse un problema dado; un cambio acertado de representación puede simplificar la solución.

10.4.1. Ecuación de Schrödinger en el espacio momental

Es posible generalizar el problema anterior y escribir la ecuación de Schrödinger para un potencial arbitrario dependiente de la posición en la representación de momentos, es decir, escribir la ecuación

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r},t)$$

en la representación p, para lo que debemos tomar su transformada de Fourier. Denotaremos la función de onda en la representación p con $\Psi(\mathbf{p},t)$:

$$\Psi(\mathbf{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\mathbf{r},t)e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r. \tag{10.37}$$

La ecuación transformada es

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{p},t)}{\partial t}&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}i\hbar\int\frac{\partial\psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r\\&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r},t)\,d^3r.\end{aligned}$$

De una doble integración por partes se sigue que

$$\begin{aligned}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\nabla^2\psi(\mathbf{r},t)\,d^3r&=-\frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\mathbf{r},t)e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r\\&=-\frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2}\Psi(\mathbf{p},t).\end{aligned}$$

A su vez, de la transformada inversa de (10.37), se sigue que

$$\begin{aligned}\int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r},t)\,d^3r&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{p}',t)e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r\,d^3p'\\&=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int d^3p'\Psi(\mathbf{p}',t)\int V(\mathbf{r})e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r\\&=\int\tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\Psi(\mathbf{p}',t)\,d^3p',\end{aligned}$$

donde $\tilde{V}(\mathbf{p})$ es la transformada de Fourier del potencial $V(\mathbf{r})$:

$$\tilde{V}(\mathbf{p})=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int V(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,d^3r. \tag{10.38}$$

Al sustituir obtenemos la ecuación de Schrödinger en la representación de momentos:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{p},t)}{\partial t}=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\Psi(\mathbf{p},t)+\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\Psi(\mathbf{p}',t)\,d^3p'. \tag{10.39}$$

Pudimos haber obtenido este resultado en forma inmediata aplicando el teorema de convolución de la teoría de transformadas integrales. Nótese que la ecuación de Schrödinger se convierte en una ecuación integro-diferencial en el espacio momental, y *deja de ser local,* pues al valor de $\Psi(\mathbf{p})$ contribuyen todas las $\Psi(\mathbf{p}')$ para las cuales $\tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\neq 0$.

Como un ejemplo simple de aplicación de la ecuación (10.39), construiremos el paquete de partícula libre en la representación de momentos. En este caso la ecuación (10.39) se reduce a una ecuación diferencial de primer orden:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}=\frac{p^2}{2m}\Psi,$$

con solución general

$$\Psi(\mathbf{p},t) = \Psi_0(\mathbf{p})e^{-i\mathbf{p}^2t/2m\hbar}. \tag{10.40}$$

Para mostrar que esta solución coincide con la estudiada en el capítulo 4, construimos a partir de ella el paquete unidimensional en la representación de coordenadas (escribimos la función inicial $\Psi_0(p)$ en la forma $\sqrt{2\pi\hbar}A(p)$)

$$\Psi(x,t) = \int A(p)\exp(-ip^2t/2m\hbar + ipx/\hbar)\,dp,$$

expresión que coincide, salvo por detalles de notación, con la ecuación (4.35). Para obtener un coincidencia total, reescribimos la ecuación anterior haciendo el cambio $x \to x - x'$, $t \to t - t'$, con x' y t' constantes, con lo que se obtiene

$$\Psi(x,t|x',t') = \int A(p)\exp[-ip^2\,(t-t')\,/2m\hbar + ip\,(x-x')\,/\hbar]\,dp.$$

Si en este resultado ponemos $A(p) = \text{const.} = (2\pi\hbar)^{-1}$, la función de onda resultante es el propagador, como se observa al comparar con la ecuación (4.40*b*). Verificamos con esto que el propagador de partícula libre corresponde a un densidad uniforme de partículas en el espacio de momentos:

$$\rho(p) = |\Psi(p)|^2 = |\Psi_0(p)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}. \tag{10.41}$$

Este resultado, que dice que la función de Green de partícula libre corresponde al caso en que todos los valores iniciales de la velocidad son igualmente probables, podemos entenderlo de la siguiente manera. En la sección 4.5 vimos que el propagador se obtiene cuando todas las partículas están localizadas inicialmente en un punto (véase la ecuación (4.42)); por otro lado, las funciones de onda iniciales en las representaciones de coordenadas y de momentos están relacionadas por una transformación de Fourier:

$$\Psi_0(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \psi_0(x)e^{-ipx/\hbar}\,dx.$$

Por lo tanto, se tiene que

$$\begin{aligned}\rho(p) = |\Psi_0(p)|^2 &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx \int dx'\psi_0^*(x')\psi_0(x)e^{ip(x'-x)/\hbar}\\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx \int dx'\psi_0^*(x)\psi_0(x-x')e^{ipx'/\hbar}\end{aligned}$$

(se hizo el cambio de variables $x' \to x, x \to x - x'$). Para el caso particular en que $\psi_0(x) = \delta(x - x_0)$, $\rho(p)$ se reduce a[3]

$$\begin{aligned}\rho(p) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx' \int dx\delta(x-x_0)\delta(x-x'-x_0)e^{ipx'/\hbar}\\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int dx\delta(x-x_0)e^{ip(x-x_0)/\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar},\end{aligned}$$

que coincide con el resultado anterior. En otras palabras, la condición inicial para el propagador es que todas las partículas se encuentran en el punto x_0 con una distribución uniforme de momentos. En esta forma se garantiza que la función de onda satisface las desigualdades de Heisenberg incluso para $t = 0$.

[3] La transformada de Fourier de una constante es proporcional a la delta de Dirac.

*10.5. Operadores unitarios

Es frecuente el uso de operadores que conservan la norma o, más en general, el producto escalar de vectores reales, como los que generan rotaciones, reflexiones, etc. Estas transformaciones se realizan con operadores ortogonales, que cumplen la condición $\hat{O}^{-1} = \hat{O}^T$. Los operadores unitarios son la generalización de los operadores ortogonales a espacios complejos (de cualquier número de dimensiones, incluso infinito) $\hat{O} \to \hat{U}$, $\hat{O}^T \to \hat{U}^{T*} \equiv \hat{U}^\dagger$, y satisfacen la condición $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$. Por lo tanto, un operador es unitario si

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{\mathbb{I}}. \tag{10.42}$$

Se sigue de esto que una propiedad fundamental de las transformaciones unitarias al actuar sobre vectores es que dejan invariante su producto escalar y su norma. Esto es inmediato de

$$|\tilde{\varphi}\rangle = \hat{U}|\varphi\rangle, \qquad \langle\tilde{\psi}| = \langle\psi|\,\hat{U}^\dagger, \tag{10.43}$$

pues de aquí se sigue que

$$\langle\tilde{\psi}|\tilde{\varphi}\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\varphi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle$$

y, en particular, que $\langle\tilde{\varphi}|\tilde{\varphi}\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle$.

El producto de dos operadores unitarios es unitario, ya que cada transformación conserva por separado el producto escalar. En efecto, de $\hat{U}_1^\dagger\hat{U}_1 = \hat{U}_1\hat{U}_1^\dagger = \hat{U}_2^\dagger\hat{U}_2 = \hat{U}_2\hat{U}_2^\dagger = \hat{\mathbb{I}}$ se sigue que

$$(\hat{U}_1\hat{U}_2)^\dagger(\hat{U}_1\hat{U}_2) = \hat{U}_2^\dagger\hat{U}_1^\dagger\hat{U}_1\hat{U}_2 = \hat{U}_2^\dagger\hat{U}_2 = \hat{\mathbb{I}}$$
$$(\hat{U}_1\hat{U}_2)(\hat{U}_1\hat{U}_2)^\dagger = \hat{U}_1\hat{U}_2\hat{U}_2^\dagger\hat{U}_1^\dagger = \hat{U}_1\hat{U}_1^\dagger = \hat{\mathbb{I}}.$$

De esta propiedad se sigue que el conjunto de operadores unitarios (de una dimensión dada) contiene al producto de cualquier par de ellos; como contiene también el operador unidad $\hat{U} = \hat{\mathbb{I}}$ y a la inversa de cada operador $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$, este conjunto forma un grupo continuo de transformaciones, llamadas unitarias (generalización al caso complejo de las transformaciones ortogonales).

Consideremos el espacio de estados $\mathcal{H}_K$ y una base ortonormal de él, $\{|n\rangle\}$; sean $|\tilde{n}\rangle$ los vectores de la base transformados por la acción del operador unitario $\hat{U}$:

$$|\tilde{n}\rangle = \hat{U}|n\rangle. \tag{10.44}$$

De aquí se sigue que

$$\langle\tilde{n}|\tilde{m}\rangle = \langle n|\hat{U}^\dagger\hat{U}|m\rangle = \langle n|m\rangle = \delta_{nm}, \tag{10.45}$$

que muestra que la base transformada es ortonormal. Podemos convencernos de que es una base alterna de $\mathcal{H}_K$, considerando un vector arbitrario en este espacio, $|\psi\rangle = \sum c_k|k\rangle$. Aplicando $\hat{U}$ queda

$$|\tilde{\psi}\rangle = \hat{U}|\psi\rangle = \sum c_k\hat{U}|k\rangle = \sum c_k|\tilde{k}\rangle,$$

donde $|\tilde{k}\rangle = \hat{U}|k\rangle$ es elemento de la base ortonormal transformada. Vemos que los coeficientes del desarrollo son los mismos en ambas bases: $c_k = \langle k|\psi\rangle = \langle\tilde{k}|\tilde{\psi}\rangle$.

La base modificada sigue siendo completa, pues se mantiene la propiedad de cerradura:

$$\sum_n |\tilde{n}\rangle\langle\tilde{n}| = \sum_n \hat{U}|n\rangle\langle n|\hat{U}^\dagger = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{\mathbb{I}}.$$

En otras palabras, una transformación unitaria no modifica el espacio, sólo modifica la base. Finalmente, la representación de un operador en la nueva representación es la convencional:

$$\tilde{\hat{F}} = \hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger = \sum F_{nm}\hat{U}|n\rangle\langle m|\hat{U}^\dagger = \sum F_{nm}|\tilde{n}\rangle\langle\tilde{m}|. \tag{10.46}$$

Los eigenvalores de un operador no cambian con la transformación unitaria; esto se debe a que de $\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n|\psi_n\rangle$ se sigue que

$$\tilde{\hat{F}}|\tilde{\psi}_n\rangle = \hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi_n\rangle = \hat{U}\hat{F}|\psi_n\rangle = f_n\hat{U}|\psi_n\rangle = f_n|\tilde{\psi}_n\rangle.$$

Como es natural, tampoco cambian los elementos de matriz (como se sigue de (10.46)):

$$\langle\tilde{n}|\tilde{\hat{F}}|\tilde{m}\rangle = \langle n|\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger\hat{U}|m\rangle = \langle n|\hat{F}|m\rangle.$$

Estos resultados y propiedades coinciden con los derivados en la sección 9.5.

Sea $|u_n\rangle$ un vector propio de $\hat{U}$ con eigenvalor $u_n, \hat{U}|u_n\rangle = u_n|u_n\rangle$. Se sigue que

$$\langle u_n|\hat{U}^\dagger\hat{U}|u_n\rangle = \langle u_n|u_n\rangle = 1 = u_n^* u_n,$$

por lo que podemos escribir

$$u_n = e^{i\alpha_n}, \quad \alpha_n \text{ real}, \tag{10.47}$$

resultado que muestra que los eigenvalores de un operador unitario son números complejos de módulo 1. También se tiene que

$$\langle u_n|u_m\rangle = \langle u_n|\hat{U}^\dagger\hat{U}|u_m\rangle = u_n^* u_m\langle u_n|u_m\rangle = e^{i(\alpha_m-\alpha_n)}\langle u_n|u_m\rangle,$$

con solución

$$\langle u_n|u_m\rangle = \delta_{nm}. \tag{10.48}$$

Concluimos que los vectores propios de un operador unitario que pertenecen a diferentes eigenvalores son ortogonales, pero los valores propios son complejos.

La ecuación (10.47) sugiere escribir un operador unitario en la forma (que recuerda de inmediato al operador de evolución (9.39)):

$$\hat{U} = e^{i\hat{A}}. \tag{10.49a}$$

De $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$ se sigue $e^{-i\hat{A}} = e^{-i\hat{A}^\dagger}$, que muestra que $\hat{A}$ debe ser hermitiano. Para fundamentar mejor esto consideremos una transformación unitaria con parámetro φ y generador $\hat{G}$, $\hat{U}_G(\varphi)$ y la correspondiente transformación infinitesimal, $\hat{U}_G(\delta\varphi) = 1 - i\hat{G}\delta\varphi$. Para la transformación con parámetro $\varphi + \delta\varphi$ podemos escribir

$$\hat{U}_G(\varphi+\delta\varphi) = \hat{U}_G(\delta\varphi)\hat{U}_G(\varphi) = (1 - i\hat{G}\delta\varphi)\hat{U}_G(\varphi) = \hat{U}_G(\varphi) - i\delta\varphi\hat{G}\hat{U}_G(\varphi),$$

es decir,

$$\frac{d\hat{U}_G(\varphi)}{d\varphi} = \lim_{\delta\varphi\to 0} \frac{\hat{U}_G(\varphi+\delta\varphi) - \hat{U}_G(\varphi)}{\delta\varphi} = -i\hat{G}\hat{U}_G(\varphi),$$

que tiene a (10.49a) como solución, con $\hat{A} = -\varphi\hat{G}$, lo que da

$$\hat{U}_G = e^{-i\varphi\hat{G}}. \tag{10.49b}$$

Si $|a_n\rangle$ es un eigenvector de $\hat{A}$ con eigenvalor real α_n, tendremos:

$$\hat{U}|a_n\rangle = e^{i\hat{A}}|a_n\rangle = \sum_k \frac{1}{k!}(i\hat{A})^k|a_n\rangle = \sum_k \frac{1}{k!}(i\alpha_n)^k|a_n\rangle = e^{i\alpha_n}|a_n\rangle = u_n|a_n\rangle. \tag{10.50}$$

Este resultado se sigue de inmediato de considerar que los vectores propios del operador hermitiano $\hat{A}$ son eigenvectores del operador unitario $e^{i\hat{A}}$. Con $\hat{A} = -\epsilon\hat{G}$ obtenemos $\hat{U} = e^{-i\epsilon\hat{G}}$, que para ϵ infinitesimal (real) da

$$\hat{U} = 1 - i\epsilon\hat{G}. \tag{10.51}$$

El operador $\tilde{\hat{F}} = \hat{U}\hat{F}\hat{U}^\dagger$ difiere de $\hat{F}$ infinitesimalmente en este caso, pues se tiene, como se sigue de la ecuación (9.62a), que

$$\tilde{\hat{F}} - \hat{F} = -i\epsilon[\hat{G}, \hat{F}]. \tag{10.52}$$

Aplicando este resultado a $\hat{F} = \hat{G}$ vemos que el generador de una transformación unitaria es invariante frente a esta misma.

*10.6. Operadores de proyección

En el capítulo 8 vimos que el operador

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a| \tag{10.53}$$

es un operador de proyección. Analizaremos ahora someramente tales operadores. Aplicando el operador $\hat{P}_a$ a un estado general $|Q\rangle$ obtenemos

$$\hat{P}_a|Q\rangle = |a\rangle\langle a|Q\rangle = c_{_Q}(a)|a\rangle, \tag{10.54}$$

que es un vector en la dirección del ket $|a\rangle$, con magnitud igual a la componente $c_Q(a) = \langle a|Q\rangle$ de $|Q\rangle$ en la dirección de $|a\rangle$. Vemos que el operador de proyección $\hat{P}_a$ proyecta cualquier vector del espacio de Hilbert $\mathcal{H}_K$ en la dirección de $|a\rangle$. Los operadores de proyección son hermitianos e idempotentes, como se sigue de inmediato de su definición:

$$\hat{P}_a^\dagger = (|a\rangle\langle a|)^\dagger = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a, \tag{10.55a}$$

$$\hat{P}_a^2 = |a\rangle\langle a|a\rangle\langle a| = |a\rangle\langle a| = \hat{P}_a. \tag{10.55b}$$

Esta última ecuación implica que los eigenvalores de un proyector son 0 o 1. A la inversa, todo operador hermitiano $\hat{P}$ que satisface la ecuación $\hat{P}^2 = \hat{P}$ es un

proyector; este operador se proyecta en el subespacio de $\mathcal{H}_K$ que corresponde a su eigenvalor uno. De aquí se sigue que la función más general de un proyector tiene la forma $f(\hat{P}_a) = A + B\hat{P}_a$, con A y B independientes de $\hat{P}_a$.

Puesto que un proyector tiene sólo un eigenvalor diferente de cero e igual a 1, su traza es 1; esto lo podemos verificar de la siguiente manera. En su propia representación, los elementos de matriz de $\hat{P}_i = |i\rangle\langle i|$ son

$$(\hat{P}_i)_{kl} = \langle k|\hat{P}_i|l\rangle = \langle k|i\rangle\langle i|l\rangle = \delta_{ik}\delta_{il},$$

por lo que la traza de $\hat{P}_i$ resulta ser:

$$\operatorname{tr}\hat{P}_i = \sum_k (\hat{P}_i)_{kk} = \sum_k \delta_{ik}\delta_{ik} = \sum_k \delta_{ik} = 1. \tag{10.56}$$

Como la traza de un operador es invariante frente a cambios en la representación,[4] concluimos que $\hat{P}_i$ tiene traza 1.

De la propiedad de completez se sigue que

$$\sum_i \hat{P}_i = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i| = \mathbb{I}. \tag{10.57a}$$

El operador $1 - \hat{P}$ es ortogonal respecto del operador $\hat{P}$; en efecto, por ser $\hat{P}$ idempotente, se tiene que

$$\hat{P}(1 - \hat{P}) = \hat{P} - \hat{P}^2 = 0. \tag{10.57b}$$

Esto significa que los vectores $\hat{P}|u\rangle$ y $(1 - \hat{P})|u\rangle$ son ortogonales para cualquier estado $|u\rangle$, y que siempre es posible hacer la descomposición en estados ortogonales:

$$|u\rangle = \hat{P}|u\rangle + (1 - \hat{P})|u\rangle. \tag{10.57c}$$

El vector $\hat{P}|u\rangle$ es propio de $\hat{P}$ con valor propio 1, pues

$$\hat{P}\left(\hat{P}|u\rangle\right) = \hat{P}^2|u\rangle = \hat{P}|u\rangle.$$

A su vez, el vector $(1 - \hat{P})|u\rangle$ es un eigenvector de $\hat{P}$ que pertenece al eigenvalor cero, pues

$$\hat{P}[(1 - \hat{P})|u\rangle] = (\hat{P} - \hat{P}^2)|u\rangle = 0.$$

Nótese que cuando se hace un desarrollo que emplea la condición de cerradura, se están haciendo proyecciones. Por ejemplo,

$$|\psi\rangle = \sum_i |a_i\rangle\langle a_i|\psi\rangle = \sum_i \hat{P}_i|\psi\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle, \tag{10.57d}$$

en donde $|\psi_i\rangle = \hat{P}_i|\psi\rangle$ es la proyección de $|\psi\rangle$ en la dirección $|a_i\rangle$.

[4] Si $\hat{Q}$ y $\hat{Q}' = \hat{U}\hat{Q}\hat{U}^{-1}$ representan un mismo operador en dos representaciones diferentes se tiene que

$$\operatorname{tr}\hat{Q}' = \operatorname{tr}\hat{U}\hat{Q}\hat{U}^{-1} = \operatorname{tr}\hat{Q}\hat{U}^{-1}\hat{U} = \operatorname{tr}\hat{Q}.$$

En general, si $\hat{P}_i$ y $\hat{P}_j$ son dos proyectores en los subespacios $\mathcal{H}_i$ y $\mathcal{H}_j$ de $\mathcal{H}_K$, su producto es

$$\hat{P}_i\hat{P}_j = |a_i\rangle\langle a_i|a_j\rangle\langle a_j| = |a_i\rangle\langle a_j|\delta_{ij},$$

es decir,

$$\hat{P}_i\hat{P}_j = \hat{P}_i\delta_{ij}, \tag{10.58}$$

resultado que muestra que si $i \neq j$, entonces $\hat{P}_i$ y $\hat{P}_j$ son ortogonales. En general, el operador producto $\hat{P}_{ij}$, definido como

$$\hat{P}_{ij} = \hat{P}_i\hat{P}_j, \tag{10.59}$$

para i y j arbitrarias, es un proyector sólo si $\hat{P}_i$ y $\hat{P}_j$ se conmutan. En efecto, esta condición es necesaria para asegurar que $\hat{P}_{ij}$ es hermitiano; pero también es suficiente, pues $\hat{P}_{ij}$ resulta no sólo hermitiano en este caso, sino además idempotente,

$$\hat{P}_{ij}^2 = \hat{P}_i\hat{P}_j\hat{P}_i\hat{P}_j = \hat{P}_i^2\hat{P}_j^2 = \hat{P}_i\hat{P}_j = \hat{P}_{ij}.$$

El subespacio $\mathcal{H}_{ij}$ sobre el cual se proyecta $\hat{P}_{ij}$ es el de los vectores comunes a $\hat{P}_i$ y $\hat{P}_j$, es decir, la intersección de estos subespacios. Puede suceder que esta intersección sea nula, si $\mathcal{H}_i$ y $\mathcal{H}_j$ ($\hat{P}_i$ y $\hat{P}_j$) son ortogonales. Un caso extremo opuesto ocurre si $\mathcal{H}_j$, digamos, es subespacio de $\mathcal{H}_i$; en este caso resulta que $\mathcal{H}_{ij} = \mathcal{H}_j$, lo que sucede, en concreto, si $\hat{P}_i\hat{P}_j = \hat{P}_j$. Un conjunto de operadores de proyección que cumplen las condiciones (10.57*a*) (de completez) y (10.58) (de ortogonalidad) forma una *resolución* (o *desarrollo espectral*) *de la identidad*. El ejemplo más a la mano de esta propiedad, que hemos usado ya en repetidas ocasiones, es el conjunto de proyectores espectrales de cualquier operador hermitiano con espectro discreto. La propiedad de ortogonalidad asigna entonces a la variable en cuestión valores propios mutuamente excluyentes, mientras que la de cerradura garantiza que al menos uno de los valores propios se habrá de realizar en cada ocasión, es decir, la representación es exhaustiva.

El proyector sobre el subespacio $\mathcal{H}_q$ de dimensión q, subtendido por los q vectores $|a_i\rangle$, $i = 1, 2, \ldots, q$, es:[5]

$$\hat{P}_q = \sum_{i=1}^{q} |a_i\rangle\langle a_i| \tag{10.60}$$

y resulta útil para construir la *restricción de un operador* $\hat{A}$ al subespacio $\mathcal{H}_q$, que es

$$\hat{A}_q = \hat{P}_q\hat{A}\hat{P}_q. \tag{10.61}$$

Cuando $|\psi\rangle$ es un ket arbitrario en $\mathcal{H}_K$ se tiene

$$\hat{A}_q|\psi\rangle = \hat{P}_q\hat{A}|\psi_q\rangle, \tag{10.62a}$$

donde

$$|\psi_q\rangle = \hat{P}_q|\psi\rangle \tag{10.62b}$$

[5] Como ejemplo elemental, piénsese en el operador que proyecta los vectores tridimensionales sobre el plano xOy.

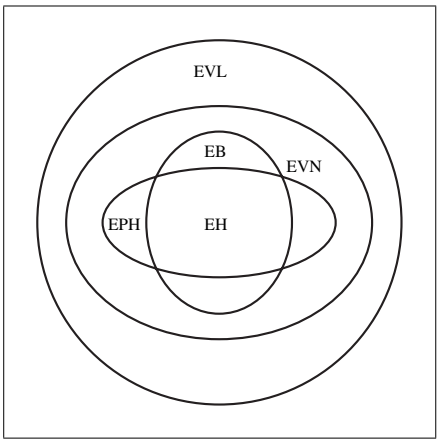

Figura 10.1. *Se muestra la relación que existe entre un espacio vectorial lineal* EVL *y un subespacio del mismo que constituye un espacio de Hilbert,* EH*. El* EH *es un espacio vectorial normado* (EVN)*, que es a la vez completo* (EB) *y prehilbertiano* (EPH)*, es decir, posee producto escalar.*

es la proyección de $|\psi\rangle$ sobre $\mathcal{H}_q$. La matriz que representa a $\hat{A}_q$ tiene elementos

$$\langle a_i|\hat{A}_q|a_j\rangle = \langle a_i|\hat{P}_q\hat{A}\hat{P}_q|a_j\rangle =_q \langle a_i|\hat{A}|a_j\rangle_q,$$

en donde $|a_i\rangle_q = \hat{P}_q|a_i\rangle$; estos elementos de matriz se anulan cuando i, j exceden q. En otras palabras, la matriz $\hat{A}_q$ se obtiene tomando de la (sub)matriz $[\hat{A}]_{ij}$ la sub(sub)matriz $q \times q$ en la esquina superior izquierda e igualando a cero los demás elementos.

*10.7. Apéndice: El espacio de Hilbert

Hemos entendido hasta aquí por espacio de Hilbert (separable) un espacio constituido por funciones (de onda) $\psi(q)$ de cuadrado integrable, es decir, aquel cuya integral sobre su dominio de definición $\mathcal{D}$, $\int_{\mathcal{D}} \psi^*(q)\psi(q)\,dq \equiv (\psi,\psi) \equiv \|\psi(q)\|^2$, existe ($q$ designa el conjunto de variables del espacio de configuración u otro apropiado). El espacio vectorial así constituido suele denotarse como $\mathcal{L}^2(\mathcal{D})$ y la integral anterior da el cuadrado del módulo (norma) de $\psi(q)$. En esta sección elaboramos un poco más este concepto y se incluye sólo como referencia para el lector interesado en estos temas.

El espacio de Hilbert es un espacio vectorial normado en el que se ha definido un producto escalar y satisface algunas otras condiciones restrictivas, como se verá a continuación. Para establecer la noción de espacio de Hilbert partiremos de la más general de espacio vectorial lineal (EVL) e iremos introduciendo las condiciones que restringen el correspondiente espacio hasta reducirnos al espacio de Hilbert, pasando sucesivamente por las nociones de espacio vectorial normado (EVN), espacio de Banach (EB), espacio prehilbertiano (EPH) y, finalmente, espacio de Hilbert (EH). Aunque el tema es estrictamente matemático no intentaremos dar una presentación rigurosa, la cual puede verse en los textos apropiados de matemáticas.[6] Las relaciones entre estos espacios se ilustran en la figura 10.1.

[6] La presente exposición se basa en la dada en *Istituzioni di Fisica Teorica* de F. Selleri (Universidad de Bari, 1995), capítulo 6. Puede consultarse también el texto de Isham citado en la bibliografía al final del libro.

Un EVL consiste en un conjunto de elementos f, g, ..., llamados *vectores,* para los cuales se definen dos operaciones, la suma vectorial $+$ y la multiplicación escalar $\cdot$. Respecto de la *suma vectorial,* el EVL es cerrado, es decir:

$$\text{si } f \in \text{EVL}, \quad g \in \text{EVL} \quad \Rightarrow \quad h = f + g \in \text{EVL}.$$

La suma tiene las siguientes propiedades:

LA 1. Es conmutativa: $f + g = g + f$;
LA 2. Es asociativa: $(f + g) + h = f + (g + h)$;
LA 3. Existe el vector nulo: existe y es único un elemento nulo, común a todos los elementos f y denotado por $\emptyset$, tal que $f + \emptyset = f$;
LA 4. Existe y es único el elemento inverso de cada f, denotado $-f$, tal que $f + (-f) = \emptyset$.

Hasta aquí las propiedades que hemos definido corresponden directamente a las de un grupo abeliano (es decir, conmutativo) respecto de la operación indicada por $+$ y con $\emptyset$ como elemento unidad (o neutro). Para obtener un EVL se "aumenta" la estructura con la operación adicional de *multiplicación escalar,* que asocia a cada vector $f \in$ EVL y cada número (real o complejo) α un nuevo vector $\alpha \cdot f \equiv \alpha f$. El EVL obtenido es real si α lo es, o complejo si α es compleja. El EVL es cerrado respecto de la multiplicación:

$$\text{si } f \in \text{EVL}, \quad \alpha \in \mathbb{R} \text{ (o } \alpha \in \mathbb{C}) \quad \Rightarrow \quad \alpha \cdot f \in \text{EVL}.$$

La multiplicación tiene las siguientes propiedades:

LB 1. $1 \cdot f = f$;
LB 2. Es asociativa: $\beta \cdot (\alpha \cdot f) = \beta\alpha \cdot f$;
LB 3. Es distributiva: $(\alpha + \beta) \cdot f = \alpha \cdot f + \beta \cdot f$;
LB 4. Es lineal: $\alpha \cdot (f + g) = \alpha \cdot f + \alpha \cdot g$.

Las operaciones anteriores son una generalización directa de las operaciones de suma de vectores (cualquier par de vectores puede sumarse para dar un tercer vector) y de multiplicación de un vector por un número. Vemos así que el concepto de EVL está directamente motivado en las propiedades algebraicas de los vectores.

De las propiedades anteriores se sigue toda una serie de resultados básicos. Por ejemplo, f es el inverso de $-f$, $-(-f) = f$, pues $(-1) \cdot f = -f$, o $0 \cdot f = \emptyset$, $\alpha \cdot \emptyset = \emptyset$, etc., para $\forall f \in$ EVL. Se acostumbra escribir $f + (-g)$ en la forma simplificada $f - g$.

Un EVL es un *espacio vectorial normado* (EVN) si a cada $f \in$ EVL se le puede asociar un número real no negativo $\|f\|$ llamado norma de f, tal que

N 1. $\|f\| \geq 0$ con $\|f\| = 0$ si y sólo si $f = \emptyset$;
N 2. $\|\alpha \cdot f\| = |\alpha| \, \|f\|$ (homotecia);
N 3. $\|f + g\| \leq \|f\| + \|g\|$ (desigualdad del triángulo).

De N2 se sigue, en particular, que $\|-f\| = \|f\|$.

Resulta conveniente definir ciertos subespacios de un EVN introduciendo algunas restricciones adicionales. En particular, dos restricciones diferentes e independientes serán de particular importancia para nuestros propósitos. Para especificarlas necesitamos introducir algunas definiciones y recordar ciertos teoremas.

Se dice que una sucesión de vectores en EVN $f_1,\ f_2,\ \ldots f_n,\ \ldots$ converge a f fuertemente o en la norma si

$$\lim_{n\to\infty} \|f_n - f\| = 0. \tag{10.63}$$

De los axiomas anteriores se sigue el teorema que establece: Si una sucesión de vectores en EVN $f_1,\ f_2,\ \ldots f_n,\ \ldots$ converge a f fuertemente, entonces la sucesión numérica $\|f_1\|,\ \|f_2\|,\ \ldots \|f_n\|,\ \ldots$ converge a $\|f\|$,

$$\lim_{n\to\infty} \|f_n\| = \|f\|\,. \tag{10.64}$$

En lo esencial, la demostración procede de esta manera. Se tiene

$$\|f_n\| = \|f_n + \emptyset\| = \|f_n + f - f\| \leq \|f_n - f\| + \|f\| \quad \Rightarrow \quad \|f_n\| - \|f\| \leq \|f_n - f\|\,.$$

De manera análoga se demuestra que

$$\|f\| - \|f_n\| \leq \|f - f_n\|$$

y que

$$\|f_n - f\| = \|f - f_n\|\,.$$

De lo anterior se sigue que

$$|\|f\| - \|f_n\|| \leq \|f_n - f\| \quad \Rightarrow \quad \lim_{n\to\infty} |\|f\| - \|f_n\|| \leq \lim_{n\to\infty} \|f_n - f\| = 0,$$

que muestra que la sucesión de las normas $\|f_n\|$ converge a $\|f\|$.

Necesitamos también la definición de una sucesión de Cauchy: la sucesión de vectores en un EVN $f_1,\ f_2,\ \ldots\ f_n,\ \ldots$ es una sucesión de Cauchy si

$$\lim_{n\to\infty, m\to\infty} \|f_n - f_m\| = 0. \tag{10.65}$$

Es simple demostrar que toda sucesión de vectores en un EVN $f_1,\ f_2,\ \ldots f_n,\ \ldots$ que converge fuertemente a un vector f del mismo espacio es una sucesión de Cauchy. En efecto,

$$\begin{aligned} &\|f_n - f_m\| = \|f_n - f + f - f_m\| \leq \|f_n - f\| + \|f_m - f\| \\ \Rightarrow \quad &\lim_{n\to\infty, m\to\infty} \|f_n - f_m\| \leq \lim_{n\to\infty} \|f_n - f\| + \lim_{m\to\infty} \|f_m - f\| = 0. \end{aligned}$$

Sin embargo, la inversa no es necesariamente verdadera. Esta propiedad se utiliza para hacer una primera acotación de los EVN y definir los espacios de Banach:

DEF 1. Un EVN en el que toda sucesión de Cauchy converge a un vector del mismo espacio es un EVN *completo* o *espacio de Banach,* EB.

La segunda posibilidad de interés requiere la introducción del producto escalar en un EVN. El producto escalar es una operación que asocia a dos vectores f y g de un EVN un número complejo $\langle f|\, g\rangle$ que satisface los siguientes axiomas:

PH 1. $\langle f|\, f\rangle \geq 0$; $\quad \langle f|\, f\rangle = 0$ solo si $f = \emptyset$;
PH 2. $\langle f|\, g\rangle = \langle g|\, f\rangle^*$;
PH 3. $\langle f|\, g_1 + g_2\rangle = \langle f|\, g_1\rangle + \langle f|\, g_2\rangle$
PH 4. $\langle f|\, \alpha \cdot g\rangle = \alpha \langle f|\, g\rangle$.

Usamos el producto escalar para introducir la noción de espacio prehilbertiano: Un EVN que posee producto escalar es un *espacio prehilbertiano,* EPH.

Es importante observar que esta definición de EPH no requiere que el espacio sea completo o de Banach, DEF 1. En otras palabras, un EPH no necesariamente es un EB, pero tampoco un EB es necesariamente un EPH.

De las propiedades PH 1-PH 4 se siguen varios resultados importantes. En particular, se puede demostrar que

$$\begin{aligned} \langle \alpha \cdot f|\, g\rangle &= \alpha^* \langle f|\, g\rangle\,, \qquad & \langle f_1 + f_2|\, g\rangle &= \langle f_1|\, g\rangle + \langle f_2|\, g\rangle\,, \\ \langle f|\, \emptyset\rangle &= 0, & |\langle f|\, g\rangle| &\leq |\langle f|\, f\rangle|^{1/2}\, |\langle g|\, g\rangle|^{1/2}\,. \end{aligned} \tag{10.66}$$

La última de estas relaciones es la importante *desigualdad de Schwarz.* Como ejemplo demostraremos la primera de estas igualdades:

$$\langle \alpha \cdot f|\, g\rangle = \langle g|\, \alpha \cdot f\rangle^* = (\langle g|\, \alpha \cdot f\rangle)^* = \alpha^* \langle g|\, f\rangle^* = \alpha^* \langle f|\, g\rangle\,.$$

La demostración de la desigualdad de Schwarz se hace a partir de la desigualdad

$$0 \leq \langle f + \alpha \cdot g|\, f + \alpha \cdot g\rangle\,.$$

Es evidente que si es válido el signo de igualdad debe cumplirse que $f + \alpha \cdot g = \emptyset$, de donde se sigue que $f \| g$.[7] El cálculo por separado de cada uno de los dos miembros de la desigualdad de Schwarz para el caso $f = \alpha \cdot g$ muestra que se cumple como igualdad en este caso. Luego, la desigualdad de Schwarz se cumple como igualdad si y solo si los dos vectores involucrados son paralelos.

De las definiciones se sigue que se cumple el teorema: un EPH es siempre un EVN. Que es así se puede demostrar tomando la norma $\|f\| = \langle f|\, f\rangle^{1/2}$ y mostrando que con esta selección se cumplen N1-N3. Por ejemplo, para la desigualdad del triángulo se tiene:

$$\begin{aligned} \|f + g\| &= \langle f + g|\, f + g\rangle^{1/2} = \left[\langle f|\, f\rangle + \langle f|\, g\rangle + \langle g|\, f\rangle + \langle g|\, g\rangle\right]^{1/2} \\ &\leq \left[\langle f|\, f\rangle + |\langle f|\, g\rangle| + |\langle g|\, f\rangle| + \langle g|\, g\rangle\right]^{1/2} \leq \left[\|f\|^2 + 2\,\|f\|\,\|g\| + \|g\|^2\right]^{1/2} \\ &= \|f\| + \|g\|\,. \end{aligned}$$

Ahora tenemos todos los elementos requeridos para definir el espacio de Hilbert: un *espacio de Hilbert* EH es un EPH *completo.* Alternativamente podemos decir

[7] Dos vectores de un EVL son paralelos si uno se obtiene del otro multiplicándolo por un número (en general complejo): para $f, g \in$EVL, $f \| g$ si $f = \alpha g$.

que un espacio de Hilbert es un espacio vectorial lineal normado que es simultáneamente prehilbertiano y de Banach. De aquí se sigue que un EH, además de satisfacer los axiomas LA 1-LA 4, LB 1-LB 4 y N 1-N 3 (propios de un EVN), cumple con PH 1-PH 4 (posee producto escalar, es un EPH) y con DEF1 (es completo, es un EB).[8]

Es útil aprovechar la exposición anterior para establecer algunos resultados fundamentales que se emplean repetidamente en el texto. Consideremos k vectores $f_1, f_2, \ldots f_k$ de un EPH; se dice que estos vectores son *linealmente independientes* si *no* existen k constantes c_i, no todas nulas, para las que se cumple que

$$\sum_{i=1}^{k} c_i f_i = \emptyset. \tag{10.67}$$

Esta definición se extiende al caso de un número infinito de vectores, diciendo que los vectores de una sucesión $f_1,\ f_2,\ \ldots f_n,\ \ldots$ son linealmente independientes si (10.67) vale para toda k.

Dada la sucesión $f_1,\ f_2,\ \ldots f_n,\ \ldots$ de vectores linealmente independientes, es siempre posible construir otra $e_1, e_2, \ldots e_n, \ldots$ constituida por vectores ortonormales y donde cada e_i es una combinación lineal de los f_i, utilizando el procedimiento de ortonormalización de Gram-Schmidt. Para iniciar este procedimiento se pone

$$e_1 = \frac{f_1}{\|f_1\|}, \tag{10.68}$$

con lo que queda definido el primer vector. Ahora se sustrae a f_2 su componente paralela a e_1, por lo que se escribe

$$e_2' = f_2 - \langle e_1|\ f_2\rangle\, e_1. \tag{10.69a}$$

Como f_1 y f_2 son linealmente independientes, $e_2' \neq 0$; esto permite normalizar e_2' escribiendo

$$e_2 = \frac{e_2'}{\|e_2'\|}. \tag{10.69b}$$

Por construcción e_1 y e_2 son ortogonales y de norma 1. El procedimento se continúa de igual manera, con lo que se obtiene, para el caso general:

$$e_k' = f_k - \sum_{i=1}^{k-1} \langle e_i|\ f_k\rangle\, e_i, \qquad e_k = \frac{e_k'}{\|e_k'\|}. \tag{10.70}$$

Consideremos ahora una sucesión $e_1,\ e_2,\ \ldots e_n,\ \ldots$ de vectores ortonormales. Definimos la *distancia* entre un vector f y el vector $g_n = \sum_{i=1}^{n} a_i e_i$, donde las a_i son números complejos, como

$$d(f, g_n) = \left\| f - \sum_{i=1}^{n} a_i e_i \right\|. \tag{10.71}$$

[8] Cuando en la mecánica cuántica se pasa del espectro discreto al continuo se está eliminando la exigencia de que exista el producto escalar, por lo que el espacio de los vectores de estado en el continuo resulta ser de Banach.

Nuestro propósito es determinar cuáles a_i hacen mínima la distancia (10.71). Para obtener la respuesta escribimos

$$\begin{aligned} d^2 &= \left\| f - \sum_{i=1}^{n} a_i e_i \right\|^2 = \left\langle f - \sum_{i=1}^{n} a_i e_i \middle| f - \sum_{i=1}^{n} a_i e_i \right\rangle \\ &= \langle f|\, f\rangle - \sum_{i=1}^{n} a_i^* \langle e_i|\, f\rangle - \sum_{i=1}^{n} a_i \langle f|\, e_i\rangle + \sum_{i,j=1}^{n} a_i^* a_j \langle e_i|\, e_j\rangle \\ &= \|f\|^2 - \sum_{i=1}^{n} |\langle e_i|\, f\rangle|^2 + \sum_{i=1}^{n} |a_i - \langle e_i|\, f\rangle|^2 . \end{aligned} \tag{10.72}$$

Es evidente de este resultado que el mínimo de d se obtiene anulando el último término, es decir, tomando a_i como la componente de f en la dirección de e_i,

$$a_i = \langle e_i|\, f\rangle . \tag{10.73}$$

Con esta selección se obtiene, por ser $d^2 \geq 0$,

$$\|f\|^2 - \sum_{i=1}^{n} |\langle e_i|\, f\rangle|^2 \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \|f\|^2 \geq \sum_{i=1}^{n} |\langle e_i|\, f\rangle|^2 . \tag{10.74}$$

Esta desigualdad vale para toda n, por lo que es válido escribirla en la forma de la *desigualdad de Bessel,* puesto que el miembro derecho, al estar acotado por el izquierdo, tiene que converger:

$$\|f\|^2 \geq \sum_{i=1}^{\infty} |\langle e_i|\, f\rangle|^2 . \tag{10.75}$$

Consideremos ahora los vectores

$$\bar{f}_n = \sum_{i=1}^{n} a_i e_i, \quad a_i = \langle e_i|\, f\rangle . \tag{10.76}$$

La sucesión de las $\bar{f}_n$ es una sucesión de las sumas parciales de Fourier del vector f respecto de la base $\{e_i\}$. Como ésta es una sucesión de Cauchy, es convergente. En efecto, para $n > m$ se tiene que

$$\left\| \bar{f}_n - \bar{f}_m \right\|^2 = \left\| \sum_{i=m+1}^{n} a_i e_i \right\|^2 = \sum_{i=m+1}^{n} |a_i|^2 \underset{n,m\to\infty}{\to} 0,$$

puesto que la serie numérica $\sum_{i=1}^{n} |a_i|^2$ converge por la desigualdad (10.75). La serie $\sum_{i=1}^{\infty} a_i e_i$ con $a_i = \langle e_i|\, f\rangle$ es la *serie de Fourier del vector f respecto de la base* $\{e_i\}$.

El sistema de vectores ortonormales $\{e_i\}$ es *completo* si para cada f; la serie de Fourier respecto de tal sistema converge en el sentido de la norma a f:

$$\left\| \bar{f}_n - f \right\|^2 \underset{n\to\infty}{\to} 0. \tag{10.77}$$

En este caso, se escribe el desarrollo de Fourier

$$f = \sum_{i=1}^{\infty} a_i e_i, \quad a_i = \langle e_i |\, f \rangle \,. \tag{10.78}$$

Vemos así que el concepto de sistema completo generaliza al caso de dimensión infinita el concepto de base utilizado en espacios de dimensión finita. La propiedad fundamental que permite identificar un espacio de Hilbert es, entonces, la existencia de un conjunto infinito y numerable $\{e_i\}$ de vectores con la propiedad de completez, es decir, con la posibilidad de utilizarlo para hacer un desarrollo de Fourier.

Los coeficientes a_i en la ecuación (10.78) son las componentes de f en la base $\mathcal{E} = \{e_i\} = \{e_1, e_2, e_3, \ldots\}$. Al conjunto de componentes $a_i = \langle e_i |\, f \rangle$ de un vector $|f\rangle$ suele llamársele *representación a* del vector $|f\rangle$ en la base $\mathcal{E} = \{|e_i\rangle\}$, aunque también se acostumbra decir que $|f\rangle$ está en la representación $\mathcal{E}$. Ambas formas de expresión se encuentran en la literatura, aunque el sentido del término "representación" resulta un tanto diferente en ellas. En todo caso, es común arreglar estas componentes en una columna, la que se identifica con f y se le llama *representación columna del vector* f en la base $\mathcal{E}$ (suponemos que el vector es de dimensión n finita, pero puede ser infinita):

$$f = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}. \tag{10.79}$$

Para cada base diferente existe una representación de cada vector.

*Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 10.1. *Demuestre que si* $\hat{A}$ *y* $\hat{B}$ *conmutan con* $[\hat{A}, \hat{B}]$*, entonces* $e^{\hat{A}} e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} e^{(1/2)[\hat{A},\hat{B}]}$.

Solución. Considere el operador

$$\hat{F}(\lambda) = e^{\lambda \hat{A}} e^{\lambda \hat{B}}, \quad \lambda \text{ real} \,.$$

Al derivar respecto del parámetro λ se obtiene

$$\frac{d\hat{F}}{d\lambda} = \hat{A}\hat{F} + e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{\lambda \hat{B}} = (\hat{A} + e^{\lambda \hat{A}} \hat{B} e^{-\lambda \hat{A}}) \hat{F}.$$

De la fórmula (véase el problema 9.3)

$$[\hat{A}, f(\hat{B})] = [\hat{A}, \hat{B}] f'(\hat{B})$$

que vale si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan con $[\hat{A}, \hat{B}]$ como es el caso aquí, se sigue que

$$[\hat{B}, e^{\lambda \hat{A}}] = \lambda [\hat{B}, \hat{A}] e^{\lambda \hat{A}},$$

o bien que

$$e^{\lambda\hat{A}}\hat{B} = \hat{B}e^{\lambda\hat{A}} + \lambda[\hat{A},\hat{B}]e^{\lambda\hat{A}},$$

y de aquí:

$$e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}} = \hat{B} + \lambda[\hat{A},\hat{B}]. \tag{1}$$

Éste es un resultado intermedio, pero de uso frecuente y que conviene recordar. Al sustituir, obtenemos

$$\frac{d\hat{F}}{d\lambda} = (\hat{A} + \hat{B} + \lambda[\hat{A},\hat{B}])\hat{F}(\lambda).$$

Como los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan con el operador $[\hat{A},\hat{B}]$, podemos tratar el coeficiente de esta ecuación diferencial como una función de λ e integrar, para obtener

$$\hat{F}(\lambda) = \hat{F}(0)\exp\left[\lambda(\hat{A}+\hat{B}) + \tfrac{1}{2}\lambda^2[\hat{A},\hat{B}]\right].$$

Poniendo $\lambda = 0$ en la definición de $\hat{F}(\lambda)$ queda $\hat{F}(0) = \hat{\mathbb{I}}$, por lo que, finalmente,

$$e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}} = \exp\left[\lambda(\hat{A}+\hat{B}) + \tfrac{1}{2}\lambda^2[\hat{A},\hat{B}]\right]. \tag{2}$$

Con $\lambda = 1$ se obtiene el resultado solicitado. La ecuación (2) es un caso particular de la *fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff:*

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = \exp\left(\hat{A}+\hat{B} + \tfrac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}] + \tfrac{1}{12}\left[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]\right] + \tfrac{1}{12}\left[[\hat{A},\hat{B}],\hat{B}\right] + \cdots\right). \tag{3}$$

Trate ahora el lector de demostrar como ejercicio la siguiente importante fórmula (Feynman (1949)):

$$e^{\hat{f}}e^{-\hat{g}} = 1 + \int_0^1 e^{\lambda\hat{f}}(\hat{f}-\hat{g})e^{-\lambda\hat{g}}d\lambda. \tag{4}$$

Problema ilustrativo 10.2. *Demuestre la desigualdad de Schwarz para dos vectores arbitrarios*

$$|\langle\varphi|\psi\rangle|^2 \leq \langle\varphi|\varphi\rangle\langle\psi|\psi\rangle.$$

Solución. Considere un vector auxiliar

$$|\chi\rangle = |\varphi\rangle + \alpha|\psi\rangle$$

donde α es un número cualquiera. Se tiene entonces

$$\langle\chi|\chi\rangle = \langle\varphi|\varphi\rangle + \alpha\langle\varphi|\psi\rangle + \alpha^*\langle\psi|\varphi\rangle + \alpha\alpha^*\langle\psi|\psi\rangle \geq 0.$$

Tomamos

$$\alpha = -\frac{\langle\psi|\varphi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}$$

para cancelar los términos lineales en α; queda así

$$\langle\varphi|\varphi\rangle\langle\psi|\psi\rangle \geq \langle\psi|\varphi\rangle\langle\varphi|\psi\rangle,$$

que es la desigualdad solicitada.

Obsérvese que la igualdad se cumple sólo si $\langle\chi|\chi\rangle = 0$, es decir si $|\varphi\rangle = -\alpha|\psi\rangle$, o sea si los vectores $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ son colineales.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 10.3. *Construya los operadores de proyección que actúan en un espacio de dos dimensiones.*

Solución. Vamos a resolver el problema de dos formas diferentes, aunque equivalentes; en la primera, utilizaremos una representación matricial específica, mientras que en la segunda procederemos sin recurrir a ninguna representación particular.

a) Construimos la base $|+\rangle$ y $|-\rangle$ mediante matrices columna de dos componentes; la posibilidad más simple consiste en tomar la representación estudiada en el capítulo 8:

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

que ya hemos verificado que es ortonormal. Por otra parte, de la definición de un proyector, la ecuación (10.53), se sigue que

$$\hat{P}_+ = |+\rangle\langle +| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{P}_- = |-\rangle\langle -| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

que es la expresión buscada para los proyectores. Con esto el problema queda resuelto, pero es interesante explorarlo un poco más. Para ello conviene introducir un operador auxiliar (que usaremos más adelante) que, por razones de uso, llamaremos $\hat{\sigma}_3$, y cuyos eigenvectores son precisamente $|+\rangle$ y $|-\rangle$. El operador $\hat{\sigma}_3$ tiene eigenvalores ± 1, de tal manera que debe cumplirse que

$$\hat{\sigma}_3|+\rangle = |+\rangle; \qquad \hat{\sigma}_3|-\rangle = -|-\rangle. \tag{1}$$

Si denotamos con s_i los eigenvalores de $\hat{\sigma}_3$, usando la ecuación (8.46) obtenemos (i corre sobre los dos posibles valores + y −, con eigenvalores +1 y −1, respectivamente)

$$\hat{\sigma}_3 = \sum_i s_i \hat{P}_i = \hat{P}_+ - \hat{P}_-. \tag{2}$$

Al sustituir $\hat{P}_+$ y $\hat{P}_-$ en la ecuación (2) se obtiene una expresión matricial para el operador $\hat{\sigma}_3$:

$$\hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Más adelante tendremos oportunidad de emplear en repetidas ocasiones el operador $\hat{\sigma}_3$ en la teoría de partículas con espín $1/2$, aunque está claro que su utilidad se extiende a todos los problemas que se expresan en un espacio de Hilbert bidimensional.

b) Para proceder en forma general, notamos que de la primera de las ecuaciones (1) se sigue que

$$(\hat{\mathbb{I}} - \hat{\sigma}_3)|+\rangle = 0,$$

mientras que del hecho de que $|+\rangle$ y $|-\rangle$ son ortogonales se sigue que

$$\hat{P}_-|+\rangle = 0.$$

Del sistema anterior se infiere que podemos escribir

$$\hat{P}_- = a(\hat{\mathbb{I}} - \hat{\sigma}_3);$$

y análogamente se obtiene que

$$\hat{P}_+ = b(\hat{\mathbb{I}} + \hat{\sigma}_3).$$

Al sumar estas dos expresiones y usar la relación de completez, queda

$$\hat{P}_+ + \hat{P}_- = \hat{\mathbb{I}} = (a+b)\hat{\mathbb{I}} + (b-a)\hat{\sigma}_3;$$

luego, los coeficientes a y b deben satisfacer las ecuaciones

$$a + b = 1, \qquad b - a = 0.$$

Al resolver y sustituir en las expresiones de los proyectores se obtiene

$$\hat{P}_\pm = \tfrac{1}{2}\left(1 \pm \hat{\sigma}_3\right). \tag{3}$$

Si restamos estos dos resultados, queda

$$\hat{\sigma}_3 = \hat{P}_+ - \hat{P}_-,$$

que es la fórmula (2) previamente derivada.

Si identificamos $\hat{\sigma}_3$ con el operador de espín para el caso de espín $1/2$, $\hat{P}_+$ y $\hat{P}_-$ son los operadores de proyección para espín + ($+1/2$, espín "hacia arriba") y − ($-1/2$, espín "hacia abajo"). Más adelante tendremos ocasión de profundizar en estos temas.

Como el espacio de Hilbert construido es bidimensional, existen 4 operadores linealmente independientes, que son combinaciones lineales de $|\pm\rangle\langle\pm|$; los dos diagonales son los proyectores $\hat{P}_\pm$, con los que podemos construir las combinaciones $\hat{P}_+ + \hat{P}_- = \hat{\mathbb{I}}$ y $\hat{\sigma}_3 = \hat{P}_+ - \hat{P}_-$. Los otros dos operadores se construyen como combinaciones lineales de $|+\rangle\langle-|$ y $|-\rangle\langle+|$; la forma más frecuente de ellos corresponde a las matrices de Pauli $\hat{\sigma}_1$ y $\hat{\sigma}_2$, que introdujimos en la sección 8.4 y estudiaremos en el capítulo 12. El conjunto completo de operadores $\hat{\mathbb{I}}$, $\hat{\sigma}_i$, $i = 1, 2, 3$, se utiliza ampliamente para construir los operadores de sistemas con dos niveles.

Problema ilustrativo 10.4. *El operador de momento angular total de partículas con espín $1/2$ está dado por (tomamos $\hbar = 1$) $\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\sigma}/2$, en donde $\hat{\sigma}$ es el vector construido con las tres matrices de Pauli, ecuación (12.109), según se explica en la sección 12.5. En este caso, j puede tomar sólo los valores $j = l + 1/2$ y $j = l - 1/2$. Construya los operadores que proyectan los estados con estos valores de j.*[9]

Solución. De la fórmula (15.59) se sigue que el valor del operador $\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{l}}$ es

$$\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{l}} = \begin{cases} l & \text{si } j = l + 1/2 \\ -l - 1 & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases}.$$

[9] Como la solución de este problema presupone conocer la teoría del momento angular, puede posponerse hasta haber cubierto estos temas.

Por lo tanto, se tiene que

$$(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{l}}+l+1)|l+\tfrac{1}{2}\rangle=(2l+1)|l+\tfrac{1}{2}\rangle,\qquad(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{l}}+l+1)|l-\tfrac{1}{2}\rangle=0.$$

De aquí se sigue que el operador

$$\hat{P}_+=\frac{l+1+\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{l}}}{2l+1} \tag{1}$$

es tal que

$$\hat{P}_+|l+\tfrac{1}{2}\rangle=|l+\tfrac{1}{2}\rangle,\qquad\hat{P}_+|l-\tfrac{1}{2}\rangle=0,$$

es decir, $\hat{P}_+$ es el operador que proyecta sobre el subespacio con $j=l+1/2$. Análogamente demostramos que el operador de proyección en el subespacio con $j=l-1/2$ es

$$\hat{P}_-=\frac{l-\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{l}}}{2l+1}. \tag{2}$$

Esta expresión puede obtenerse directamente de la condición $\hat{P}_++\hat{P}_-=1$.

Problema ilustrativo 10.5. *Utilice los operadores de proyección para definir una función de un operador.*

Solución. Sean $|n\rangle$ los eigenvectores del operador $\hat{A}$ y a_n sus eigenvalores,

$$\hat{A}|n\rangle=a_n|n\rangle.$$

Construimos los operadores de proyección $\hat{P}_n$ asociados a la base $|n\rangle$,

$$\hat{P}_n=|n\rangle\langle n|.$$

Sea ahora $f(x)$ una función de x que puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor del origen

$$f(x)=\sum_s\frac{1}{s!}f^{(s)}(0)x^s.$$

Deseamos encontrar una definición apropiada de la función $f(\hat{A})$. Desarrollamos el operador $\hat{A}$ en su propia representación, es decir,

$$\hat{A}=\sum_k a_k\hat{P}_k=\sum_k a_k|k\rangle\langle k|.$$

Se sigue que

$$\hat{A}^2=\sum_{k,k'}a_ka_{k'}|k\rangle\langle k|k'\rangle\langle k'|=\sum_k a_k^2|k\rangle\langle k|=\sum_n a_n^2\hat{P}_n,$$

y, más en general, que

$$\hat{A}^s=\sum_n a_n{}^s\hat{P}_n.$$

Al sustituir en el desarrollo de la función f se obtiene

$$f(\hat{A})=\sum_{s,n}\frac{1}{s!}f^{(s)}(0)a_n^s\hat{P}_n=\sum_n\hat{P}_n\sum_s\frac{1}{s!}f^{(s)}(0)a_n^s=\sum_n\hat{P}_nf(a_n),$$

es decir, la expresión buscada es:

$$f(\hat{A}) = \sum_n f(a_n)\hat{P}_n. \tag{1}$$

Problema ilustrativo 10.6. *Cada número cuántico puede considerarse como eigenvalor de un operador; esta consideración permite introducir en el formalismo de la mecánica cuántica los operadores de carga, número bariónico, etc. Sea* $\hat{Q}$ *un operador como el de carga eléctrica, que satisface una ley absoluta de conservación. En toda circunstancia, la carga total del sistema se conserva, cualesquiera que sean las interacciones y transformaciones que sufran sus partes. De aquí se sigue que todo sistema físico se encuentra siempre en un eigenestado de* $\hat{Q}$*. Además, si* $\{\hat{\Omega}_a\}$ *representa un conjunto maximal de operadores conmutativos relevantes al sistema físico, de lo anterior se sigue que* $\hat{Q}$ *conmuta con todas las* $\hat{\Omega}_a$*,*

$$[\hat{Q}, \hat{\Omega}_a] = 0, \tag{1}$$

pues cualquiera que sea el estado en que se encuentra el sistema caracterizado por los eigenvalores de $\hat{\Omega}_a$*, éste es un eigenestado de* $\hat{Q}$*. Obviamente, un operador que satisface la propiedad (1) es el operador proporcional al operador identidad; sin embargo, para ser de interés físico,* $\hat{Q}$ *debe ser un operador no trivial. Luego (1) dice que existen operadores no triviales que conmutan con todos los operadores relevantes para la descripción del sistema. Se dice que cada operador* $\hat{Q}$ *que posee estas propiedades define, introduce o genera una regla de superselección. Investigue las implicaciones de la existencia de reglas de superselección con respecto a:* i) *el principio de superposición y los vectores de estados permitidos;* ii) *los operadores permitidos;* iii) *las transformaciones canónicas permitidas.*

Solución. El espacio de Hilbert contiene estados del sistema que corresponden a *todos* los posibles eigenvalores de los operadores que generan reglas de superselección. Sin embargo, el sistema físico está y *permanece* en un subespacio que corresponde a un eigenvalor único de estos operadores. Luego, la existencia de los operadores $\hat{Q}$ descompone el espacio de Hilbert en varios subespacios ortogonales que pertenecen a sus diversos eigenvalores. Esto implica una limitación al principio de superposición: no se pueden sumar vectores que pertenezcan a diferentes subespacios. Por ejemplo, no hay estado físico que sea una superposición de estados de carga *total* 0 y 1, o de momento angular *total* 1 y $1/2$, etc. Es conveniente introducir cierta terminología usual por razones de completez, pero que habremos de usar sólo aquí. Se dice que un espacio es *coherente* cuando el principio de superposición tiene validez irrestricta. Luego, la existencia de reglas de superselección implica que el espacio de Hilbert es una suma directa de subespacios coherentes, dentro de cada uno de los cuales (casi) cada vector puede representar un estado puro.[10] Por otra parte, sólo son físicamente aceptables como representativos de variables dinámicas, aquellos operadores hermitianos que garantizan la conservación de $\hat{Q}$, es decir, que conmutan con los generadores de las reglas de superselección. Éstos son los que suelen llamarse observables, es decir, operadores cuyos eigenvectores se encuentran dentro de un

[10] En la sección 5.1 se explica muy brevemente la noción de estado puro; el tema se estudia con detenimiento en el capítulo 21.

subespacio coherente. En un lenguaje más llano, un observable es un operador que representa una variable dinámica que evoluciona respetando las leyes estrictas de conservación de las variables Q. Nótese que el tecnicismo "observable" como se define aquí no hace referencia alguna a reales o supuestas "observaciones" o "mediciones". Es evidente que las transformaciones canónicas permitidas deben satisfacer el mismo criterio, es decir, son aquellas que mantienen a los vectores de estado dentro del correspondiente subespacio coherente.

Las consideraciones anteriores nos permiten demostrar que los elementos de matriz de cualquier observable calculados entre dos subespacios diferentes son nulos; la demostración es elemental y procede como sigue. Sean $|q_i\rangle$ los eigenvectores de $\hat{Q}$, $\hat{Q}|q_i\rangle = q_i|q_i\rangle$. Como $\hat{\Omega}_a$ conmuta con $\hat{Q}$, todo eigenvector de $\hat{Q}$ lo es también de $\hat{\Omega}_a$, por lo que podemos escribir, llamando Ω_a al correspondiente eigenvalor:

$$\Omega_{aij} \equiv \langle q_i|\hat{\Omega}_a|q_j\rangle = \Omega_a\langle q_i|q_j\rangle = 0 \quad \text{para } i \neq j.$$

En términos físicos, el resultado es obvio: si $\hat{\Omega}_a$ es un operador con sentido físico, sus estados propios son necesariamente eigenestados de $\hat{Q}$. El resultado, sin embargo, es importante, ya que remarca el hecho de que no todos los operadores hermitianos representan un observable. Un ejemplo puede ayudar a aclarar mejor las ideas. Sean $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ dos operadores no autoadjuntos tales que $\hat{a}|q_i\rangle = |q_{i-1}\rangle$, $\hat{a}^\dagger|q_i\rangle = |q_{i+1}\rangle$. Con su ayuda construimos el operador hermitiano $\hat{a} + \hat{a}^\dagger$. Es fácil mostrar que este operador *no* es un observable, pues posee elementos de matriz que conectan subespacios coherentes (no diagonales). En efecto,

$$\langle q_{k\pm1}|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|q_k\rangle = \langle q_{k\pm1}|q_{k-1}\rangle + \langle q_{k\pm1}|q_{k+1}\rangle = 1 \neq 0.$$

En términos físicos, $\hat{a}+\hat{a}^\dagger$ no es una variable dinámica legítima (no es un observable), porque los vectores de estado $|q_k\rangle$ no son eigenestados de este operador:

$$(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)|q_k\rangle = |q_{k-1}\rangle + |q_{k+1}\rangle.$$

Luego, la aplicación del operador $\hat{a} + \hat{a}^\dagger$ viola la ley estricta de conservación de Q. Enunciado al revés, concluimos que un vector que tiene componentes en dos o más subespacios coherentes del espacio de Hilbert no puede representar un estado físico del sistema.

Problemas

10. 1. Reescriba las leyes de transformación de los operadores y vectores de estado de una representación a otra para los casos en que:

a) ambas variables poseen sólo espectro discreto;
b) ambas variables poseen sólo espectro continuo;
c) ambas variables poseen espectro discreto y continuo.

10. 2. Demuestre que una función de estado, con paridad definida en el espacio de configuración, tiene la misma paridad en el espacio momental.

10. 3. Demuestre que $\delta'(x - x')$ no es diagonal. *Sugerencia:* Utilice propiedades de las variables canónicas conjugadas.

10. 4. A partir de la ecuación de Schrödinger en la representación momental, determine la energía de amarre y la función de onda de una partícula ligada por el potencial $-\delta(x)/a$ ($a > 0$). Compare los resultados con los del problema 6.3.

10. 5. Un sistema está compuesto por dos partículas de espín $1/2$. Obtenga los operadores de proyección de los estados singulete y triplete de espín, apropiados a este sistema. *Observación:* La solución de este problema requiere un previo conocimiento de la teoría del momento angular.

10. 6. Si los operadores $\hat{\mathbf{P}}_{ij} = \hat{\mathbf{e}}_i\hat{\mathbf{e}}_j$ representan diadas, demuestre que $\hat{\mathbf{P}}_i \equiv \hat{\mathbf{P}}_{ii}$ es un operador de proyección.

10. 7. Demuestre que los operadores $\hat{S}_k = \sum_{i=1}^{k} a_i|i\rangle\langle i|$ con a_i reales son proyectores, pero con traza arbitraria. ¿Sobre qué subespacio proyectan?

10. 8. Un sistema se encuentra en un estado descrito en el tiempo t por la función de onda $\Psi(x) = \sum_k a_k(t)\varphi_k(x)$. Demuestre que si $\hat{P}_s = |\varphi_s\rangle\langle\varphi_s|$, $\langle\hat{P}_s\rangle$ es igual a la probabilidad del estado s en el tiempo t.

10. 9. Demuestre que $\hat{A}(1) \otimes \hat{B}(2) = \hat{A}_{\mathcal{H}}(1)\hat{B}_{\mathcal{H}}(2)$, donde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ y $\hat{A}(1)$, $\hat{B}(2)$ operan sobre los espacios de Hilbert $\mathcal{H}_1$ y $\mathcal{H}_2$, respectivamente.

10. 10. Demuestre que $[\hat{A}_{\mathcal{H}}(1), \hat{B}_{\mathcal{H}}(2)] = 0$, donde la notación es la misma que en el problema anterior. *Sugerencia:* Compruebe que $\hat{A}_{\mathcal{H}}(1)\hat{B}_{\mathcal{H}}(2)$ y $\hat{B}_{\mathcal{H}}(2)\hat{A}_{\mathcal{H}}(1)$ dan el mismo resultado cuando actúan sobre cualquier elemento de la base formada por el producto tensorial $|u(1)\rangle \otimes |v(2)\rangle$.

10. 11. Demuestre que el proyector sobre el vector producto tensorial que es dado por $|\psi(1)\phi(2)\rangle$ es $|\psi(1)\rangle\langle\psi(1)| \otimes |\phi(2)\rangle\langle\phi(2)|$.

10. 12. Demuestre que en la representación de momentos, la función $A(\mathbf{p})/r$ se transforma en

$$\frac{1}{2\pi^2\hbar}\int \frac{A(\mathbf{p}')}{(\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2}\, d\mathbf{p}'.$$

Problemas adicionales

10. 1. Determine las propiedades de los operadores producto $\hat{S}_k\hat{S}_l$, donde $\hat{S}_k$ se define en el problema 10.7.

10. 2. Demuestre que si $[\hat{A}, \hat{B}] = i\alpha\mathbb{I}$ con $\alpha \neq 0$, la dimensión del espacio de Hilbert es necesariamente infinita. En otras palabras, que en un espacio de Hilbert de dimensión finita no existe una pareja de observables cuyo conmutador sea igual a $i \times$ const. *Observaciones:* Note que éste es precisamente el caso de los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$ y, más en general, de las parejas de operadores canónicos conjugados. Como se ve en el problema PX.14, puede demostrarse también que al menos uno de los dos operadores involucrados es no acotado.

10. 3. Utilice la ecuación

$$\langle a|\,\hat{B}\,|\psi\rangle = -i\gamma\frac{d}{da}\psi(a),$$

del problema PX.14 para construir de manera explícita la función de onda $\varphi_b(a)$ que corresponde a la representación a de un vector propio $|b\rangle$ de $\hat{B}$ con valor propio b. Demuestre que $\langle a|\,\psi\rangle$ y $\langle b|\,\psi\rangle$ se relacionan mediante una transformación de Fourier.

10. 4. Demuestre la *fórmula de Zassenhaus:*

$$e^{\lambda\left(\hat{A}+\hat{B}\right)} = e^{\lambda\hat{A}}e^{\lambda\hat{B}}e^{\lambda^2\hat{C}_2}e^{\lambda^3\hat{C}_3}\cdots$$

en donde

$$\hat{C}_2 = -\tfrac{1}{2}\left[\hat{A}, \hat{B}\right], \qquad \hat{C}_3 = \tfrac{1}{3}\left[\hat{B}, \left[\hat{A}, \hat{B}\right]\right] + \tfrac{1}{6}\left[\hat{A}, \left[\hat{A}, \hat{B}\right]\right], \ldots$$

Sugerencia: Haga uso reiterado de la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff.

10. 5. Demuestre la *identidad de Kubo:*

$$\left[\hat{A}, e^{-\alpha\hat{B}}\right] = e^{-\alpha\hat{B}} \int_0^{\alpha} e^{\lambda\hat{B}} \left[\hat{A}, \hat{B}\right] e^{-\lambda\hat{B}}\, d\lambda.$$

10. 6. Dada la función de onda

$$\psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2},$$

determine la función de onda en el espacio de momentos y úsela para calcular $\langle p^n \rangle$ y Δp. ¿Cuál es la probabilidad de que el momento de la partícula esté comprendido entre p y $p + dp$?

10. 7. Determine la función de onda en el espacio de momentos para partículas en un pozo de potencial unidimensional cuadrado infinito.

10. 8. Considere la función de onda $\phi(p)$ de una partícula en el espacio momental. Si esta función difiere de cero sólo para valores positivos de p, ¿qué condiciones debe satisfacer para que $\hat{x}$ sea un operador hermitiano?

10. 9. Dado un paquete de onda inicial $\phi_0(p) = \phi(p, t = 0)$, determine $\phi(p, t)$ para el problema PX.18. Construya primero el propagador en el espacio de momentos $K(p, t, p', t')$.

10. 10. Encuentre una expresión para el operador $\hat{x}^{-1}$ en el espacio de momentos para el caso unidimensional.

10. 11. Considere un potencial local descrito por un operador $\hat{W}$ cuya matriz en la representación de coordenadas es diagonal:

$$\left\langle \mathbf{x} \left| \hat{W} \right| \mathbf{x}' \right\rangle = W(\mathbf{x})\, \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

¿Qué propiedad corresponde al elemento de matriz general $\langle \mathbf{p}|\hat{W}|\mathbf{p}' \rangle$ en el espacio de momentos?

10. 12. Sea $\hat{K} = |\varphi\rangle\langle\psi|$, con $|\varphi\rangle$ y $|\psi\rangle$ dos eigenfunciones apropiadas.

a) ¿En qué condiciones $\hat{K}$ es hermitiano?
b) Calcule $\hat{K}^2$. ¿En qué condiciones $\hat{K}$ es un proyector?
c) Demuestre que $\hat{K}$ siempre puede escribirse en la forma $\hat{K} = \lambda\hat{P}_1\hat{P}_2$, con λ una constante y $\hat{P}_1$ y $\hat{P}_2$ proyectores. ¿Cuál es el valor de λ?

Utilice las ecuaciones (PVII.36) y (PVII.40) para derivar las fórmulas de conexión del método WKB en la vecindad de un punto de retorno, (7.22) y (7.23).

Demuestre que los vectores $|e_i\rangle$ construidos con la expresión (PX.70) son ortonormales, $\langle e_i|\, e_k\rangle = \delta_{ik}$.

10. 13. ¿Puede ser hermitiano un operador $\hat{F}$ que satisface la relación $4\hat{F}^2 - 2\hat{F} + 1 = 0$? ¿Para cuáles valores de a puede ser hermitiano el operador $\hat{F}$ que satisface la ecuación $\hat{F}^2 + 2a\hat{F} + 1 = 0$?

10. 14. Demuestre que al grupo $\mathbb{M}(n, \mathbb{C})$ de todas las matrices complejas $n \times n$ se le da la estructura de un espacio vectorial lineal (complejo) al definir la multiplicación por un escalar (complejo) como $(\alpha A)_{ij} \equiv \alpha A_{ij}$.

11. El oscilador armónico unidimensional

11.1. Comportamiento de un paquete de osciladores

PASAMOS AHORA a estudiar con detenimiento uno de los sistemas físicos de mayor interés teórico, el oscilador armónico. Para simplificar el tratamiento nos restringimos al caso unidimensional, que carece de degeneración (el oscilador armónico en más de una dimensión es un problema degenerado que, para su tratamiento cabal, requiere en la teoría clásica de la teoría del momento angular, la que habremos de desarrollar hasta el próximo capítulo). El oscilador armónico ocurre en el caso cuántico de manera similar a como se da clásicamente: aparece cuando potenciales más o menos complicados se aproximan en la región de un mínimo con curvas parabólicas. Por lo tanto, se trata esencialmente de la teoría de oscilaciones poco energéticas en torno a un mínimo de potencial, situación que se da con frecuencia con átomos, moléculas, etc. Además, el empleo frecuente del análisis de Fourier para estudiar sistemas complejos en términos de osciladores elementales hace del oscilador armónico uno de los problemas más importantes de la física teórica, sin considerar su interés metodológico debido al hecho de poseer solución exacta.

En esta sección nuestro interés primordial se centra en el estudio de la dinámica del sistema. El problema que vamos a abordar ahora (la solución de la ecuación completa de Schrödinger) es más complicado que el de determinar los eigenestados y el espectro del oscilador armónico cuántico, pero preferimos iniciar el estudio del oscilador mostrando que se trata en efecto de osciladores, exhibiendo y analizando las oscilaciones. Con esto, tendremos oportunidad de ver en qué son similares y en qué se distinguen los osciladores clásicos de los cuánticos. Con esta idea en mente, iniciamos el tema con el estudio de un paquete de osciladores armónicos, posponiendo un poco el de los estados propios del oscilador. Por otro lado sucede que, de todos los posibles paquetes de osciladores, hay algunos muy particulares cuyo comportamiento es el más simple. Puesto que nos interesa —por claridad— mantener la máxima simplicidad posible, nos limitaremos al estudio de estos últimos, que son los paquetes (gaussianos) de mínima dispersión y máxima coherencia, como tendremos oportunidad de comprobar.

El potencial de un oscilador armónico cuántico unidimensional está dado por la expresión usual

$$V(x) = \tfrac{1}{2} m\omega^2 x^2, \tag{11.1}$$

en donde ω representa la frecuencia de oscilación; la ecuación de Schrödinger es entonces

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi. \tag{11.2}$$

Supongamos ahora que se construye un paquete de estos osciladores con una distribución inicial gaussiana centrada en x_0, al que se deja evolucionar sin interferencia externa a partir de $t = 0$; nos interesa determinar el comportamiento del paquete para $t > 0$. Un problema matemático análogo se resolvió en el problema ilustrativo 5.2; el método empleado entonces también es útil aquí. Sin embargo, podemos simplificar el procedimiento observando, a partir de la ecuación (3) del problema ilustrativo 5.2 y de un estudio de la ecuación por resolver, que podemos escribir la solución en la forma

$$\psi = Ae^{-\alpha(x-\gamma)^2+f(t)-f(0)}, \quad \alpha(t) > 0, \tag{11.3}$$

donde $\alpha = \alpha(t)$ y $\gamma = \gamma(t)$ son funciones del tiempo, cuyos valores iniciales deben satisfacer las condiciones

$$\alpha(0) = a, \tag{11.4a}$$
$$\gamma(0) = \langle x\rangle|_{t=0} = x_0, \tag{11.4b}$$

pues entonces la amplitud (11.3) se reduce para $t = 0$ a

$$\psi_0(x) \equiv \psi(x,0) = Ae^{-a(x-x_0)^2}, \tag{11.5}$$

que corresponde a una distribución inicial gaussiana de partículas centrada en x_0, con dispersión $\sigma^2 = a/4$.[1] Además, $f(t)$ es una función del tiempo y A la constante de normalización. Se sustrajo $f(0)$ del exponente en la ecuación (11.3) para que la normalización A sea común a (11.3) y (11.5). Sustituimos la solución propuesta (11.3) en la ecuación de Schrödinger (11.2), y al cancelar el factor común ψ en el resultado se obtiene

$$-i\hbar\dot{\alpha}(x-\gamma)^2 + 2i\hbar\alpha\dot{\gamma}(x-\gamma) + i\hbar\dot{f} = \frac{\hbar^2\alpha}{m} - \frac{2\hbar^2\alpha^2}{m}(x^2 - 2\gamma x + \gamma^2) + \frac{1}{2}m\omega^2x^2. \tag{11.6a}$$

Esta expresión contiene términos en x^0, x^1 y x^2, que son linealmente independientes; para que se cumpla, el coeficiente de cada uno de ellos debe anularse por separado. El coeficiente de x^2 se anula si se satisface la ecuación

$$-i\hbar\dot{\alpha} + \frac{2\hbar^2}{m}\alpha^2 = \frac{1}{2}m\omega^2. \tag{11.6b}$$

Esta ecuación puede resolverse fácilmente con el cambio de variable $\alpha = \lambda\dot{u}/u$, escogiendo λ para que se cancelen los términos cuadráticos. La solución que se obtiene es

$$\alpha(t) = -i(m\omega/2\hbar)\cot(\omega t + \beta), \tag{11.6c}$$

[1] Una distribución normal (gaussiana) tiene la forma $N\exp[-(x-\bar{x})^2/2\sigma^2]$, en donde $\bar{x}$ es el promedio de x, $\sigma^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$ es la varianza de x, y $N = 1/\sqrt{2\pi}\sigma$ (véase el problema 4.3).

que es una función periódica en el tiempo.[2] Sin embargo, notamos que existe una solución particular considerablemente más simple, que se obtiene al poner $\dot{\alpha} = 0$ en (11.6*b*), la cual es $\alpha = m\omega/2\hbar$ (la solución negativa es inadmisible). Esta solución especial corresponde al caso en que la dispersión de x se mantiene constante, es decir, el paquete perdurará oscilando alrededor de x_0 (como vamos a demostrar) *sin cambiar su forma,* coherentemente, como si fuera rígido. Para que este caso se realice es condición necesaria que la dispersión inicial coincida con el valor calculado a partir de α, pues debe cumplirse que $\alpha(0) = \alpha = a$ (ecuación (11.4*a*)). Por simplicidad y por su importancia, nos limitaremos a este caso, suponiendo que el paquete gaussiano inicial se preparó con la dispersión requerida, es decir, con

$$a = \alpha = \frac{m\omega}{2\hbar}. \tag{11.7}$$

La condición de que el coeficiente de los términos en x se anule nos da una relación entre $\dot{\gamma}$ y γ; al integrar esta ecuación diferencial y sustituir el valor de a dado por (11.7), obtenemos

$$\gamma = x_0 e^{-i\omega t}. \tag{11.8}$$

Hemos impuesto ya la condición inicial, con las ecuaciones (11.4*a* y *b*). Al integrar el resto de la ecuación (11.6*a*) después de sustituir los valores de a y γ, obtenemos una expresión para la función f:

$$f = -\frac{i}{2}\omega t + \frac{m\omega}{4\hbar} x_0^2 e^{-2i\omega t}. \tag{11.9}$$

Sustituimos los resultados anteriores en la ecuación (11.3) y reagrupamos para obtener, después de normalizar en la forma usual (véanse los problemas 11.1 y 11.2),

$$\psi(x,t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x - x_0\cos\omega t)^2 \right. \\ \left. -i\left(\frac{1}{2}\omega t + \frac{m\omega}{\hbar} x_0 x \operatorname{sen}\omega t - \frac{m\omega}{4\hbar} x_0^2 \operatorname{sen} 2\omega t\right)\right]. \tag{11.10}$$

La densidad de partículas es

$$\rho(x,t) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}(x - x_0\cos\omega t)^2\right]. \tag{11.11}$$

Vemos que se trata de un paquete gaussiano para toda t, cuyo centro oscila con frecuencia ω y amplitud x_0, pues

$$\langle x\rangle = x_0\cos\omega t. \tag{11.12}$$

x_0 es el valor medio de las amplitudes de oscilación de los osciladores que constituyen el ensemble, cada uno de los cuales oscila con su propia amplitud;[3] por lo

[2] Nótese que se trata de una función relativamente complicada, pues para que se cumpla la condición (11.4*a*) con a real se requiere que β sea imaginaria. Las funciones hiperbólicas que aparecen debido a esto expresan una evolución irreversible del paquete, que se agrega a los movimientos periódicos debidos a los términos armónicos.

[3] Esto se comprueba calculando $\langle x\rangle$ con la función de onda $\psi_0(x)$, ecuación (11.5).

tanto, la energía de oscilación difiere de un oscilador a otro, lo que significa que podemos interpretar el paquete (11.10) como una superposición de eigenestados del hamiltoniano. Esto no es sino un enunciado verbal de la fórmula (5.7), aplicada al caso particular que nos ocupa. Una vez que hayamos construido los eigenestados del hamiltoniano del oscilador armónico, con su ayuda podremos reconstruir este paquete u otro cualquiera que pudiera interesarnos.

Es fácil comprobar que las oscilaciones del paquete siguen leyes clásicas en promedio, como se sigue del teorema de Ehrenfest. Para ver esto, calculamos la densidad de corriente usando la ecuación (5.15); como de (11.3) se sigue que

$$\psi' = -2\alpha(x-\gamma)\psi,$$

se obtiene

$$j = v\rho = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\psi^{*\prime} - \psi^*\psi') = \frac{i\hbar}{m}a(\gamma^* - \gamma)\rho = -\rho\omega x_0 \operatorname{sen}\omega t,$$

por lo que la velocidad de flujo depende sólo de t y resulta

$$v = -\omega x_0 \operatorname{sen}\omega t. \tag{11.13}$$

Al comparar con (11.12) vemos que

$$v = \frac{d}{dt}\langle x\rangle = \langle \dot{x}\rangle \tag{11.14}$$

y además, que

$$\langle \ddot{x}\rangle + \omega^2\langle x\rangle = 0, \tag{11.15}$$

expresiones ambas que muestran que el centro de masa del paquete oscila con un movimiento análogo al clásico, como habíamos previsto a partir del teorema de Ehrenfest. Es importante observar que estos resultados se aplican al movimiento medio de partículas localizadas fuera del centro de masa del paquete (colocado en $\langle x\rangle$) debido *sólo* a la condición $\alpha = \text{const.}$, que garantiza que el paquete mantenga su forma todo el tiempo. En el caso del paquete general con $\alpha = \alpha(t)$ el centro de masa seguirá cumpliendo las reglas que se acaban de derivar, pero el resto de puntos del paquete quedará sujeto a una evolución más complicada, determinada por la solución general (11.3). Por otra parte, el paquete recién construido tiene una importante propiedad adicional, y es que se trata del paquete de mínima dispersión. Para comprobar esto calculamos primero $\langle(\Delta x)^2\rangle$; se obtiene de inmediato de (11.11) el resultado previsto,

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{1}{4a} = \frac{\hbar}{2m\omega}. \tag{11.16}$$

Calculamos ahora $\langle(\Delta p)^2\rangle$; el cálculo es directo y da (como es recomendable comprobar):

$$\langle(\Delta p)^2\rangle = a\hbar^2 = \tfrac{1}{2}m\hbar\omega. \tag{11.17}$$

Como $\langle(\Delta p)^2\rangle \neq 0$ vemos que aunque el paquete oscila rígidamente, las partículas que lo componen poseen una componente de movimiento aleatorio que es, además, independiente de la posición del paquete (σ_p^2 es constante), y que se cancela en

promedio (la $\langle p\rangle$ es la clásica). Al multiplicar los dos resultados anteriores vemos que el paquete posee la mínima dispersión posible:[4]

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle = \tfrac{1}{4}\hbar^2. \tag{11.18}$$

Por último, calculamos la energía asociada al paquete (11.10); se obtiene

$$\langle\hat{E}\rangle = \langle i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{2}m\omega^2 x_0^2. \tag{11.19}$$

Vemos que la energía media del oscilador consta de dos partes: un término es la energía clásica de oscilación con amplitud x_0, $m\omega^2 x_0^2/2$, cuyo valor es arbitrario, y se reduce a cero en el límite en que se anula la amplitud media de oscilación x_0 del paquete. El otro término es $\hbar\omega/2$ y representa la energía mínima del sistema, cuando todas las amplitudes de oscilación se anulan. Ésta es la *energía del punto cero,* es decir, una energía que existe aun a temperatura absoluta cero, cuando todos los modos de oscilación del sistema están "congelados". Podemos entender el origen y significado de este término en la siguiente forma. Aun cuando "congelemos" los osciladores bajando la temperatura del sistema hasta el cero absoluto, el movimiento estocástico de los electrones dentro del paquete subsiste, es incongelable. La energía asociada a estas fluctuaciones inevitables es precisamente la energía del punto cero.

La ineludible presencia de fluctuaciones significa que no podemos construir un paquete estable de osciladores con anchura arbitrariamente pequeña en x y p de manera simultánea, pues esto implicaría reducir arbitrariamente la energía inicial, mientras que la energía de equilibrio tiene como cota inferior la del punto cero. En otras palabras, las desigualdades de Heisenberg en su forma (11.18) son un resultado directo del hecho de que la energía del punto cero es diferente de cero. Por lo tanto, podemos considerar las desigualdades de Heisenberg como una comprobación de la existencia de fluctuaciones en cualquier sistema mecánico a cualquier temperatura, incluyendo el cero absoluto. Vemos que nociones como reposo absoluto, etc., son incompatibles con los conocimientos de la física contemporánea.

Podemos obtener una conclusión inmediata de los resultados anteriores: la energía del estado base del oscilador armónico es precisamente la energía que corresponde al punto cero, es decir, $E_0 = \hbar\omega/2$, pues ésta es la mínima energía que puede tener un oscilador no excitado (en la siguiente sección tendremos oportunidad de comprobar por cálculo directo que ello es así). Es posible demostrar que en efecto $\hbar\omega/2$ es la mínima energía de un oscilador armónico compatible con las desigualdades de Heisenberg, derivando el valor de esta energía a partir de estas últimas. Para hacerlo, consideramos un oscilador "en reposo" en el origen de coordenadas, es decir, cuyo movimiento es puramente estocástico, de tal manera que $\langle\hat{x}\rangle = 0$, $\langle\hat{p}\rangle = 0$; su energía media está dada por

$$E = \frac{\langle\hat{p}^2\rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\langle\hat{x}^2\rangle$$

y las desigualdades de Heisenberg imponen la condición mínima

$$\langle\hat{p}^2\rangle\langle\hat{x}^2\rangle = \tfrac{1}{4}\hbar^2.$$

[4] En la sección 8.6 obtuvimos este mismo paquete (ecuación (8.78)) demandando que fuera de mínima dispersión. Aquí se le reobtuvo demandando que la oscilación sea coherente; ahora demostramos que es a la vez de mínima dispersión.

Usamos la segunda igualdad para poner $\langle \hat{p}^2 \rangle = \hbar^2/4\langle \hat{x}^2 \rangle$ en la expresión para la energía; de inmediato se puede ver que la expresión obtenida se minimiza con

$$\langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Al sustituir este valor en la energía, se obtiene

$$E_{\text{mín}} = \frac{1}{2m} \cdot \frac{1}{2}\hbar m\omega + \frac{1}{2}m\omega^2 \frac{\hbar}{2m\omega} = \frac{1}{2}\hbar\omega,$$

que es precisamente la energía del punto cero (véase el problema 11.5).[5]

Para concluir esta sección, es conveniente señalar que la energía del punto cero produce efectos observables, dado que se trata de un fenómeno físico real. Por ejemplo, en 1929 los investigadores ingleses R. W. James, G. W. Brindley y R. Wood anunciaron resultados de la dispersión de rayos x por cristales de aluminio que pueden explicarse sólo en términos de la existencia del movimiento caótico asociado a la energía del punto cero; un segundo ejemplo lo constituye el helio líquido, cuya energía de punto cero resulta tan grande que impide la solidificación del líquido bajo su propia presión de vapor; otro, en fin, es el calor específico de la molécula de hidrógeno, que no puede entenderse sin ayuda del concepto de energía del punto cero.

11.2. Eigenfunciones y eigenvalores del hamiltoniano

Pasamos ahora al estudio de los eigenestados del hamiltoniano del oscilador armónico. La ecuación estacionaria de Schrödinger es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi. \tag{11.20}$$

Es sumamente recomendable reescribir la ecuación en términos de variables adimensionales para darle una forma canónica; veremos que hacerlo tiene varias ventajas importantes. Para esto escribimos (como la ecuación es homogénea no es necesario introducir una función de onda adimensional):

$$x = \alpha_0 \xi, \tag{11.21}$$

en donde α_0 es una constante por fijar con dimensión de longitud y ξ es adimensional. Al sustituir en la ecuación (11.20) y multiplicar por $2m\alpha_0^2/\hbar^2$, se obtiene

$$-\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{m^2\alpha_0^4\omega^2}{\hbar^2}\xi^2\psi = \frac{2m}{\hbar^2}\alpha_0^2 E\psi.$$

Para simplificar esta expresión escogemos α_0 tal que el coeficiente de $\xi^2\psi$ sea la unidad; y resulta

$$\alpha_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}. \tag{11.22}$$

[5] Otros aspectos del paquete coherente minimal de osciladores se estudian en la sección 11.6.

Finalmente, como variable adimensional de energía tomamos

$$\epsilon = \frac{2m}{\hbar^2}\alpha_0^2 E = \frac{2E}{\hbar\omega}. \tag{11.23}$$

Con esta selección de parámetros la ecuación (11.20) se transforma en la siguiente ecuación de eigenvalores (la prima representa derivación respecto de ξ),

$$-\psi'' + \xi^2\psi = \epsilon\psi. \tag{11.24}$$

Obsérvese que con el procedimiento de eliminación de las dimensiones físicas no sólo se simplifica y hace más transparente y elegante la ecuación diferencial (la que toma una forma similar a la que es de esperar aparecería en los textos de ecuaciones diferenciales —*cf.* las ecuaciones (11.20) y (11.24)—), sino que se gana algo más, que puede ser importante en ocasiones. La ecuación (11.22) nos dice que el oscilador cuántico posee una escala natural de longitudes, que tiene a $\sqrt{\hbar/m\omega}$ como unidad, mientras que la ecuación (11.23) muestra que la unidad natural de energía del oscilador es $\hbar\omega/2$. La aparición de tales escalas naturales da una idea inmediata del orden de magnitud de las propiedades dinámicas del sistema. Otro bono adicional de la transformación es que nos permite ver con facilidad cuántos parámetros independientes contiene la ecuación diferencial. Por ejemplo, a primera vista la ecuación (11.20) parece indicar la presencia de dos parámetros independientes; sin embargo, la ecuación (11.24) muestra que en realidad sólo hay uno. Por todo esto resulta normalmente muy aconsejable pasar a una descripción adimensional antes de iniciar la solución de un problema diferencial nuevo y complicado.

Como se trata de resolver el problema de valores propios asociado a la ecuación (11.24) y no de construir su solución general, que es un problema diferente, es conveniente diseñar una estrategia que nos garantice que las soluciones que construimos satisfacen las condiciones del problema, particularmente las de frontera. La estrategia, convencional desde su uso por el propio Schrödinger, consiste en estudiar el comportamiento de las soluciones en las fronteras de interés, para seleccionar el adecuado al problema —eliminando explícitamente el resto— y hacer a continuación un cambio apropiado de la función, que incorpore explícitamente el comportamiento asintótico. La aplicación del método al caso que nos ocupa dejará en claro la idea del procedimiento.

Para resolver la ecuación (11.24) estudiamos primero el comportamiento de la solución en el infinito. Cuando $\xi \to \infty$, podemos aproximar esta ecuación con

$$\psi_\infty'' - \xi^2\psi_\infty = 0,$$

en donde ψ_∞ representa la solución asintótica en el infinito. La solución de esta ecuación la escribimos en la forma

$$\psi_\infty = e^{a\xi^2}.$$

Como

$$\psi_\infty'' = 2a\psi_\infty + 4a^2\xi^2\psi_\infty \approx 4a^2\xi^2\psi_\infty \quad (\xi \to \infty),$$

si ponemos $4a^2 = 1$ el resultado coincide con la ecuación asintótica; luego debe ser $a = \pm 1/2$ y tendremos como solución asintótica general

$$\psi_\infty = Ae^{\xi^2/2} + Be^{-\xi^2/2}.$$

Imponemos ahora la condición $\psi \to 0$ cuando $|\xi| \to \infty$; esto demanda tomar $A = 0$ en la expresión anterior. Luego, la solución físicamente aceptable de (11.24) podemos escribirla en la forma

$$\psi = e^{-\xi^2/2} u(\xi), \tag{11.25}$$

en donde $u(\xi)$ debe ser un polinomio en ξ, puesto que el comportamiento asintótico de ψ está correctamente dado por el factor exponencial. En efecto, es fácil convencerse de que si permitiéramos que u fuera una serie infinita de potencias, ésta sería divergente para $|\xi| \to \infty$ y el comportamiento asintótico pasaría de $e^{-\xi^2/2}$ a $e^{\xi^2/2}$, es decir, ψ dejaría de ser de cuadrado integrable y finita en todo punto. (El tema se amplía en el Apéndice Matemático A1.) Al sustituir (11.25) en (11.24) y simplificar, se obtiene la ecuación diferencial que determina la función u,

$$u'' - 2\xi u' + (\epsilon - 1)u = 0. \tag{11.26}$$

Esta ecuación diferencial y sus soluciones polinomiales se repasan brevemente en el Apéndice Matemático A2. Se encuentra que existen soluciones polinomiales (y, por lo tanto, regulares) si y sólo si el parámetro $\epsilon - 1$ es entero par,

$$\epsilon - 1 = 2n, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{11.27}$$

En este caso la ecuación se reduce a la llamada ecuación de Hermite:

$$H_n'' - 2\xi H_n' + 2nH_n = 0, \tag{11.28}$$

cuyas soluciones son los polinomios de Hermite,

$$u = H_n(\xi). \tag{11.29}$$

Por lo tanto, las eigenfunciones del oscilador armónico son

$$\psi_n = C_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi), \tag{11.30}$$

en donde H_n es el polinomio de Hermite de orden n y C_n es la constante de normalización, que determinaremos más adelante. Los eigenvalores de la energía los obtenemos despejando ϵ de la ecuación (11.27) y usando (11.23); queda

$$E = \hbar\omega \left(n + \tfrac{1}{2}\right). \tag{11.31}$$

Este resultado confirma que la energía del estado base ($n = 0$) es la que corresponde a la del punto cero, es decir, a las fluctuaciones atérmicas en el sistema. A partir de esta energía mínima, el espectro crece en pasos uniformes de valor $\hbar\omega$. El resultado también nos recuerda la hipótesis de Planck sobre el cuerpo negro. En efecto, si entre un modo del campo de frecuencia ω y los osciladores de las paredes de esta frecuencia se intercambia la energía de excitación $\Delta E = E - E_0$, se obtiene $\Delta E = \hbar\omega n$ con n entero, que es precisamente el postulado que introdujo Planck. También recuerda, sin embargo, la interpretación de Einstein del mismo fenómeno, pues más adelante veremos que la ecuación (11.31) se aplica igualmente a la descripción de los osciladores del campo de radiación, cuya energía viene en paquetes.

Determinaremos ahora la constante de normalización. El cálculo se puede simplificar considerablemente haciendo uso efectivo de las propiedades de los polinomios de Hermite; en particular, para el presente cálculo será especialmente útil la fórmula de Rodrigues (A.19) del Apéndice Matemático A2,

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \tag{11.32}$$

La condición de normalización se escribe, usando la ecuación (11.30), como

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^* \psi_n \, dx = 1 = \alpha_0 \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\xi)\psi_n(\xi) \, d\xi = \alpha_0 |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) \, d\xi.$$

Introducimos en esta expresión la ecuación (11.32) para eliminar un factor H_n,

$$\alpha_0 |C_n|^2 (-1)^n \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \, d\xi = 1.$$

Al integrar por partes n veces sucesivas, y notando que todos los términos integrados son nulos en las fronteras $|\xi| = \infty$, se obtiene

$$\alpha_0 |C_n|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} \, d\xi = 1.$$

Por otro lado, haciendo las derivadas indicadas en la ecuación (11.32) queda la siguiente expresión explícita para los polinomios de Hermite (véase la ecuación (A.17)):

$$H_n(\xi) = (2\xi)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2\xi)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} - \cdots, \tag{11.33}$$

de la cual se sigue inmediatamente que

$$\frac{d^n H_n(\xi)}{d\xi^n} = 2^n n!$$

Si sustituimos en la condición de normalización y calculamos la integral que queda, que es inmediata, obtenemos

$$\alpha_0 |C_n|^2 2^n n! \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} \, d\xi = \alpha_0 |C_n|^2 2^n n! \sqrt{\pi} = 1;$$

luego, si C_n se toma como real y positiva, su valor es

$$C_n = \left(\sqrt{\pi}\alpha_0 2^n n!\right)^{-1/2}. \tag{11.34}$$

Con esto quedan determinadas completamente las funciones de onda del oscilador armónico unidimensional.

Las funciones de onda (11.30) decrecen en forma exponencial, por lo que las partículas se encuentran predominantemente en la región de valores pequeños de

ξ, como se ilustra en la figura 11.1. Sin embargo, existe una probabilidad finita de que las partículas visiten la región prohibida en la física clásica, donde el potencial excede el valor de la energía, como se puede apreciar en esta misma figura.[6] Al estado base corresponde una distribución gaussiana centrada en el origen y con variancia $\langle x^2\rangle = a_0^2/2 = \hbar/2m\omega$, que es la misma dada por la expresión (11.16).

Como H_n son polinomios de orden n, la función de onda (11.30) posee precisamente n ceros finitos. Este resultado ilustra en forma simple la regla general de que conforme n crece, el número de nodos aumenta (véase el problema ilustrativo 3.3).

11.3. Reglas de selección del oscilador armónico

Nos limitaremos al estudio de las reglas de selección dipolares eléctricas; para determinarlas aplicando los resultados estudiados en la sección 9.7, requerimos calcular los elementos de matriz

$$x_{n'n} = \langle n'|x|n\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n'}^* x \psi_n \, dx. \tag{11.35}$$

El cálculo explícito de la integral en la ecuación (11.35) brinda una nueva oportunidad de mostrar cómo un manejo eficiente de las propiedades de las funciones especiales puede simplificar considerablemente su manipulación. Con ayuda de la ecuación (11.30) reescribimos primero la integral (11.35) en la forma

$$x_{n'n} = \alpha_0^2 C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2/2} \xi H_{n'}(\xi) \psi_n(\xi) \, d\xi.$$

Como se muestra en el Apéndice Matemático A2, los polinomios de Hermite satisfacen la relación de recurrencia (ecuación (A.21)):

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \tfrac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \tag{11.36}$$

con ayuda de la cual podemos escribir

$$x_{n'n} = \alpha_0^2 C_{n'} \int_{-\infty}^{\infty} \left(n' H_{n'-1} + \tfrac{1}{2} H_{n'+1} \right) e^{-\xi^2/2} \psi_n(\xi) \, d\xi.$$

Expresamos ahora cada nuevo polinomio en términos de la correspondiente función de onda, recurriendo una vez más a la ecuación (11.30); se obtiene

$$x_{n'n} = \alpha_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{n' C_{n'}}{C_{n'-1}} \psi_{n'-1}^* + \frac{C_{n'}}{2 C_{n'+1}} \psi_{n'+1}^* \right) \psi_n \, d\xi.$$

[6] Éste es un ejemplo particular de una propiedad general de los sistemas cuánticos: la probabilidad de visitar regiones en la física clásica prohibidas, puede resultar muy pequeña, pero no se anula en general. Si se adhiere uno estrictamente a la interpretación de la función de onda como una amplitud de probabilidad, esto es otra muestra de que en ningún límite el comportamiento cuántico se reduce de manera estricta al clásico, como regla general. Para un eigenestado del hamiltoniano —por ejemplo, el estado base— con energía perfectamente fija, en estas regiones no clásicas el momento toma valores imaginarios, tal como sucede en el interior de una barrera de potencial, o en cualquier ejemplo en que ocurre el efecto túnel. La interpretación de este resultado es incierta dentro del esquema convencional de la mecánica cuántica; la teoría que se expone en el capítulo 23 ofrece una explicación, al considerar la presente descripción como aproximada.

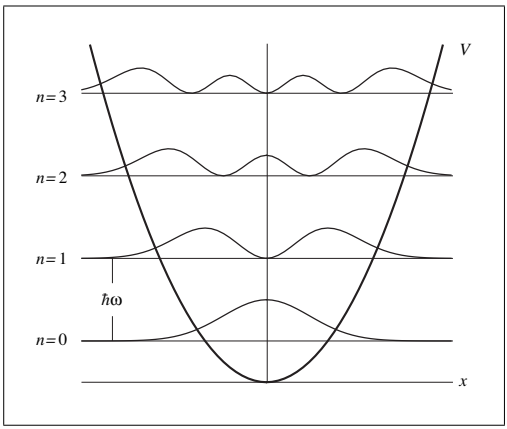

Figura 11.1. *Niveles de energía y distribución de partículas para los estados más bajos del oscilador armónico.*

Tomando en cuenta la ortonormalidad de las funciones de onda, queda

$$x_{n'n} = \alpha_0 \left(\frac{n' C_{n'}}{C_{n'-1}} \delta_{n'-1,n} + \frac{C_{n'}}{2C_{n'+1}} \delta_{n'+1,n} \right).$$

Esta expresión no se anula sólo si $n' - 1 = n$ o si $n' + 1 = n$, es decir, para transiciones caracterizadas por $|\Delta n| = 1$, que corresponden a cambios en la energía por la cantidad $\hbar\omega$ (en el caso específico de las transiciones espontáneas sólo el término con $n' + 1 = n$ contribuye, pues debe ser $n' < n$). Se obtiene así

$$x_{n-1,n} = \frac{\alpha_0 C_{n-1}}{2C_n};$$

sustituyendo aquí los valores de C_n dados por la ecuación (11.34) y tomando en cuenta que la matriz x es hermitiana queda ($\alpha_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$):

$$x_{n-1,n} = x_{n,n-1} = \alpha_0 \sqrt{\frac{n}{2}}. \tag{11.37}$$

Haciendo la sustitución $n \to n + 1$, obtenemos el resto de elementos de la matriz x:

$$x_{n,n+1} = x_{n+1,n} = \alpha_0 \sqrt{\frac{n+1}{2}}. \tag{11.38}$$

Ahora podemos calcular la potencia media radiada por transiciones dipolares eléctricas a partir del estado n con ayuda de la fórmula

$$W = \hbar\omega A_{n,n-1},$$

donde a su vez $A_{n,n-1}$ es, según las fórmulas (9.98) y (11.37):

$$A_{n,n-1} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \alpha_0^2 \frac{n}{2}. \tag{11.39a}$$

Al sustituir, resulta

$$W = \frac{2e^2\omega^2}{3mc^3}(E_n - E_0), \tag{11.39b}$$

que muestra explícitamente que el oscilador armónico radía en cualquier eigenestado que no sea el base, con probabilidad proporcional a la energía disponible para intercambio, $E_n - E_0$. La vida media del estado n es simplemente $A_{n,n-1}^{-1}$, es decir, se acorta conforme crece la excitación. La regla de selección (dipolar eléctrica) del oscilador armónico resulta ser $n' = n - 1$, es decir, el oscilador desciende de nivel en nivel, emitiendo en cada paso la misma energía, pues $\Delta E_n = E_n - E_{n'} = \hbar\omega\,[n - (n-1)] = \hbar\omega$ resulta independiente de n.

Si se calcula la potencia radiada por un oscilador armónico *clásico* se encuentra la misma expresión (11.39b), pero con $E_n - E_0$ sustituida simplemente por E, la energía inicial del oscilador. Esto muestra que en el límite $n \to \infty$ la expresión (11.39b) coincide con la correspondiente fórmula clásica, como es de esperar.

11.4. Operadores de creación y aniquilación

Estudiaremos ahora el problema del oscilador armónico desde un punto de vista diferente, y que nos introduce a un método sumamente importante para tratar problemas más complicados y que es parte fundamental, aunque no elemental, de la teoría cuántica. Es fácil mostrar (por ejemplo, a partir de la ecuación (11.33)) que

$$H'_n = 2nH_{n-1};$$

de aquí se sigue, con la ayuda de las ecuaciones (11.30), (11.34) y (11.36), que

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}, \tag{11.40a}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \tag{11.40b}$$

Es ilustrativo reescribir estos resultados en términos del operador adimensional $\hat{p}_\xi$ definido como sigue:

$$\hat{p}_\xi \equiv -i\frac{\partial}{\partial\xi} = \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}\hat{p}_x. \tag{11.41}$$

Podemos ahora definir los operadores *(no hermitianos)*,

$$\hat{a} \equiv \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \partial_\xi) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\xi + i\hat{p}_\xi), \tag{11.42a}$$

$$\hat{a}^\dagger \equiv \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \partial_\xi) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\xi - i\hat{p}_\xi). \tag{11.42b}$$

En términos de las variables originales estos importantes operadores son

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega x + i\hat{p}), \tag{11.42c}$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}(m\omega x - i\hat{p}). \tag{11.42d}$$

Es útil tener en mente la estructura de estos operadores, mostrada por las ecuaciones (11.42). Las relaciones (11.40) se escriben ahora simplemente como

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}, \tag{11.43a}$$

$$\hat{a}^\dagger\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \tag{11.43b}$$

Hasta aquí lo único que hemos hecho es un cambio de notación en las relaciones (11.40); sin embargo, podemos explotar con ventaja la concisión del nuevo lenguaje para estudiar las propiedades del oscilador armónico. Empezaremos por examinar las propias funciones de onda. De (11.43b) se sigue, por la aplicación reiterada del operador $\hat{a}^\dagger$, que

$$\hat{a}^\dagger\psi_0 = \sqrt{1}\psi_1, \qquad \hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger\psi_0) = (\hat{a}^\dagger)^2\psi_0 = \sqrt{1}\hat{a}^\dagger\psi_1 = \sqrt{1\cdot 2}\psi_2,$$
$$\hat{a}^\dagger(\hat{a}^\dagger)^2\psi_0 = (\hat{a}^\dagger)^3\psi_0 = \sqrt{1\cdot 2}\hat{a}^\dagger\psi_2 = \sqrt{1\cdot 2\cdot 3}\psi_3,$$

y así sucesivamente. De aquí vemos que al aplicar a ψ_0 el operador $a^\dagger$ n veces sucesivas obtenemos una importante expresión para la función de onda normalizada del estado n en términos de la función de onda normalizada del estado base:

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(\hat{a}^\dagger)^n\psi_0. \tag{11.44}$$

Haciendo ahora $n = 0$ en (11.43a), se obtiene

$$\hat{a}\psi_0 = 0, \tag{11.45}$$

lo cual, con la introducción de la expresión diferencial del operador $\hat{a}$, ecuación (11.42a), nos da una ecuación diferencial de *primer orden* para el estado base:

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_0 = 0.$$

La solución normalizada de esta ecuación se encuentra por métodos elementales; se obtiene

$$\psi_0 = C_0 e^{-\xi^2/2},$$

en donde C_0 está dada por la ecuación (11.34) con $n = 0$. A partir de esta ψ_0, por simples procesos algebraicos y de derivación, obtenemos ψ_n con ayuda de la expresión (11.44). Nótese especialmente que la ecuación $\hat{a}\psi_0 = 0$ que define el estado base ya *incluye* la condición de frontera correcta $\psi_0(\xi) \to 0$ cuando $|\xi| \to \infty$, lo que, vía la ecuación (11.44), garantiza que *todas* las ψ_n generadas con este formalismo son de cuadrado integrable. Esto puede verse con facilidad procediendo de la siguiente manera. Es directo verificar que la ecuación de Schrödinger (11.24) para el oscilador armónico se puede factorizar indistintamente en las dos formas siguientes:

$$\frac{1}{2}\hbar\omega\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi = \left(E + \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi,$$
$$\frac{1}{2}\hbar\omega\left(\xi - \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi = \left(E - \frac{1}{2}\hbar\omega\right)\psi.$$

La segunda de estas expresiones se anula para el estado base con $E = \hbar\omega/2$; luego podemos definir el estado base con la condición

$$\left(\xi + \frac{\partial}{\partial\xi}\right)\psi_0 = 0,$$

cuya solución $C_0 e^{-\xi^2/2}$ satisface automáticamente la condición de frontera $\psi_0 \underset{\xi\to\infty}{\to} 0$. La posibilidad similar que se sigue de la primera de las dos ecuaciones:

$$\left(\xi - \frac{\partial}{\partial \xi}\right)\psi = 0$$

conduce a una función $C_0 e^{+\xi^2/2}$ que no es de cuadrado integrable.[7] Vemos así que la definición del estado base dada arriba representa una manera simple de imponer la condición de frontera correcta en el infinito, además de conducir a un espectro acotado por abajo.

Aplicamos ahora por la izquierda el operador $\hat{a}^\dagger$ a la ecuación (11.43a) y simplificamos con ayuda de (11.43b), para obtener

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\hat{a}^\dagger \psi_{n-1} = n\psi_n,$$

es decir,

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}\psi_n = n\psi_n. \tag{11.46a}$$

Este resultado muestra que ψ_n es eigenfunción del operador $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ con eigenvalor n. Al invertir el orden de las operaciones, obtenemos análogamente

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger \psi_n = (n+1)\psi_n, \tag{11.46b}$$

es decir, ψ_n también es eigenfunción del operador $\hat{a}\hat{a}^\dagger$, pero con eigenvalor $n+1$. Sumando y restando los resultados anteriores, obtenemos

$$(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})\psi_n = (2n+1)\psi_n \tag{11.47}$$

y

$$(\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a})\psi_n = \psi_n. \tag{11.48}$$

Como estas expresiones valen para toda ψ_n, la segunda equivale a la regla de conmutación

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \tag{11.49}$$

A su vez, (11.47) indica que el operador $\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}$ es proporcional al hamiltoniano. En efecto, en términos de las variables adimensionales ξ y p_ξ el hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}_\xi^2 + \xi^2).$$

Por su parte, de las definiciones (11.42) se sigue que

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} = \tfrac{1}{2}(\xi + i\hat{p}_\xi)(\xi - i\hat{p}_\xi) + \tfrac{1}{2}(\xi - i\hat{p}_\xi)(\xi + i\hat{p}_\xi) = \hat{p}_\xi^2 + \xi^2,$$

por lo que resulta

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\hbar\omega(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}). \tag{11.50}$$

[7] Para la segunda alternativa ($E = -\hbar\omega/2$) la energía del estado "base" es negativa; como todas las energías propias siguen de la de este estado al sustraérsele la cantidad $k\hbar\omega$, $k = 1, 2, 3, \ldots$, todas resultan negativas y no hay una cota inferior. Esto significaría que el sistema podría decaer espontáneamente hasta energía $-\infty$, lo que hace esta solución físicamente inadmisible.

Si eliminamos de aquí el producto $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ mediante la relación de conmutación entre $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$, obtenemos una expresión alterna muy importante para el hamiltoniano del oscilador armónico:

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \tfrac{1}{2}\right). \tag{11.51}$$

Los eigenvalores del hamiltoniano se siguen ahora elementalmente de las ecuaciones (11.50) y (11.47), o bien de (11.51) y (11.46a),

$$E = \langle n|\hat{H}|n\rangle = \hbar\omega \left(n + \tfrac{1}{2}\right).$$

Los resultados anteriores muestran que con ayuda de los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ podemos estudiar con ventaja el problema del oscilador armónico. Es cierto que hasta este momento no hemos obtenido ningún resultado que no conociéramos previamente, aunque fuera escrito en forma diferente, pero también es cierto que este procedimiento nos permite extender la aplicación de la teoría más allá de los límites con que fue construida en un principio. Para lograr este propósito basta observar que en la nueva descripción, un oscilador armónico cuántico de frecuencia ω es simplemente un sistema descrito por las ecuaciones

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + \tfrac{1}{2}\hbar\omega, \qquad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \qquad \hat{a}|0\rangle = 0. \tag{11.52a}$$

Este sistema de ecuaciones *define* el oscilador, cuyo estado base (o estado de vacío) es $|0\rangle$. Es muy importante observar que estas ecuaciones no hacen referencia alguna a la *naturaleza* del oscilador, sino sólo a su dinámica y son aplicables, por lo tanto, a *cualquier* oscilador cuántico. En particular, estas ecuaciones deben ser aplicables a los osciladores del campo de radiación, cuando en vez de tratarlos como clásicos los consideramos cuánticos, e incluso a otros campos que debieran cuantizarse. En esta forma, la idea resulta muy rica y halla un sinnúmero de aplicaciones en la física cuántica. Cuando se aplica este método para cuantizar campos se le llama convencionalmente *método de segunda cuantización;* en su aplicación a la mecánica cuántica, como lo acabamos de hacer, recibe con frecuencia el nombre de *método de factorización,* como referencia al hecho de que el hamiltoniano de las excitaciones $\hat{H}_{\text{ef}} \equiv \hat{H} - \hbar\omega/2$ se escribe en la forma factorizada $\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$.

Analicemos desde este punto de vista el campo electromagnético. En la teoría electromagnética se muestra que mediante un análisis de Fourier podemos expresar el campo de radiación libre como una superposición de osciladores, cada uno de los cuales satisface una ecuación de Helmholtz para el correspondiente número de onda k. Por otra parte, como se sabe desde el descubrimiento de Planck sobre el cuerpo negro, el campo electromagnético debe ser cuantizado, y debemos tratar cada uno de sus osciladores no como clásico, sino como cuántico. Con base en estas observaciones, Dirac propuso en 1927 describir los fotones, es decir, los cuantos del campo de radiación, mediante el formalismo introducido anteriormente. Al hacer esta aplicación se cerró el círculo lógico abierto por Einstein en 1907: partiendo de las propiedades cuánticas del campo de radiación, Einstein vio también la necesidad de cuantizar los osciladores materiales e inició con ello la teoría cuántica de los calores específicos (como se vio en la sección 1.3). Veinte años después, a partir de la descripción del oscilador cuántico material, Dirac cuantizó los osciladores del campo electromagnético, creando con ello la electrodinámica cuántica.

Con estas ideas en mente conviene introducir un lenguaje más apropiado al problema, como se hace a continuación. Consideremos fotones de frecuencia ω,

energía $\hbar\omega$ y momento $\hbar\omega/c$ en la dirección de propagación. Como cada fotón porta la energía $\hbar\omega$, debemos interpretar la fórmula[8] $E = n\hbar\omega$ diciendo que se trata de n fotones de frecuencia ω, por lo que n se lee como el *número de cuantos* (o *quanta*) del campo. El estado ψ_0, que representamos en forma abstracta como $|0\rangle$, es el estado de cero fotones, o estado de vacío (que significa ausencia de excitaciones). Con $\psi_n \to |n\rangle$ de (11.43*b*) se sigue que

$$\hat{a}^\dagger|0\rangle = |1\rangle,$$

lo que significa que al aplicar el operador $\hat{a}^\dagger$ al estado de vacío obtenemos el estado de un fotón. Más en general, la expresión

$$(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle, \tag{11.52b}$$

obtenida al reescribir (11.44), da el estado de n fotones (de frecuencia ω). Debido a esta propiedad, el operador $\hat{a}^\dagger$ recibe el nombre de *operador de creación:* $\hat{a}^\dagger(\omega)$ nos permite "crear" fotones de frecuencia ω actuando sobre el estado de vacío. Por otro lado, tomando $n = 1$ en la ecuación (11.43*a*) obtenemos

$$\hat{a}|1\rangle = |0\rangle;$$

es decir, el operador $\hat{a}$ transforma el estado de un fotón en el de vacío y, más en general, $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ (véase la ecuación (11.43*a*)); luego $\hat{a}(\omega)$ es el *operador de destrucción* o *aniquilación* de fotones de frecuencia ω.

Como dijimos antes, la cuantización de un campo que se apega a estas ideas se llama segunda cuantización y el *formalismo* descrito es el *de segunda cuantización.*[9] Hay campos, como el electromagnético, que no tienen primera cuantización, pero otros, entre los que podemos citar el propio "campo" ψ de Schrödinger, son cuánticos inicialmente, y de aplicarse este proceso a sus componentes elementales de Fourier se obtiene en efecto una segunda cuantización. Ésta es la razón del nombre, pues sucede que todos los campos, sean de origen clásico o cuántico, pueden (y deben) cuantizarse, lo que puede hacerse siguiendo este procedimiento. La teoría general de los campos en segunda cuantización es la *Teoría Cuántica de Campos,* que contiene a la electrodinámica cuántica, es decir, la teoría del campo de Maxwell cuantizado, como su parte más desarrollada y mejor establecida.

Para fijar mejor las ideas es conveniente dar un ejemplo concreto de la aplicación del método de segunda cuantización, lo que hacemos con el campo de radiación. El campo clásico $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ se expresa inicialmente en términos de sus modos normales como $\sum a_0(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - i\omega_k t) + \text{c.c.}$, con $\omega_k = c\,|\mathbf{k}|$, y representa un conjunto de osciladores, cuya amplitud local $a'_0 = a_0 \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x})$ varía de punto a punto (omitimos considerar la polarización por simplicidad). Para cada punto del espacio se trata

[8] Por razones de comodidad con frecuencia se redefine el origen de la energía para reducir a cero la energía del estado base, con lo que el hamiltoniano se redefine como $H \to H - E_0 = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$. Esto es lo que se está haciendo al escribir $E = n\hbar\omega$. El hamiltoniano completo lleva, sin embargo, el término $\hbar\omega/2$.

[9] Un ejemplo de aplicación de este tratamiento al campo de Maxwell para derivar la distribución de Planck se da en la sección 21.4. En el problema ilustrativo 17.7 se estudia la interacción entre un átomo de dos niveles y el campo de radiación cuantizado. Finalmente, en la sección 16.4 se aplica el formalismo de segunda cuantización a la propia ecuación de Schrödinger; esto no sólo tiene sentido, sino que nos simplifica la vida, como se muestra ahí.

así de osciladores con amplitud instantánea $a(t) = a'_0 \exp(-i\omega_k t)$ que satisfacen la ecuación $\ddot{a} + \omega_k^2 a = 0$, es decir, descritos precisamente como osciladores clásicos comunes. La cuantización de estos osciladores se obtiene transformando las amplitudes a_0^*, a_0 en operadores de creación y aniquilación, respectivamente, de tal suerte que para cada modo caracterizado por los valores ($\mathbf{k}$,ω) (y la polarización) se hace el cambio $a_0 \to \hat{a}, a_0^* \to \hat{a}^\dagger$ con $\left[\hat{a}, \hat{a}^\dagger\right] = 1$; con este cambio el campo se transforma en un operador de campo

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}, t) = \sum N(\mathbf{k}) \left(\hat{a}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - i\omega_k t} + \hat{a}^\dagger(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} + i\omega_k t}\right), \tag{11.53}$$

como lo son también $\hat{\mathbf{E}} = -\partial\hat{\mathbf{A}}/c\partial t$, y $\hat{\mathbf{B}} = \nabla \times \hat{\mathbf{A}}$. Todos estos campos cumplen ahora leyes cuánticas.

El operador de número (de fotones, o corpúsculos en general) es

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}, \tag{11.54a}$$

pues según la ecuación (11.46a) sus eigenvalores son precisamente el número n de fotones de frecuencia ω. Como los estados $|n\rangle$ satisfacen la ecuación de eigenvalores

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle, \tag{11.54b}$$

al estado $|n\rangle$ corresponde un número bien definido de cuantos o "partículas" del campo (de fotones, en este caso). En consecuencia, a esta representación se le llama de *números de ocupación* (o simplemente, de número). El hecho de que $|n\rangle$ sea eigenestado del operador de número $\hat{N}$ implica que *no* es eigenestado de los operadores $\hat{a}$ o $\hat{a}^\dagger$, pues estos operadores no conmutan con $\hat{N}$ (véanse las ecuaciones (11.59)); como, además, las amplitudes del campo resultan combinaciones lineales de los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$, ellas mismas son operadores, como se acaba de explicar. Esto significa que en esta representación las amplitudes del campo no tienen valores bien definidos, es decir, los campos son fluctuantes. Por ejemplo, cuando se construyen los operadores $\hat{E}$ y $\hat{B}$ para representar el campo electromagnético que corresponde a un número bien definido de fotones, resulta que estos campos no conmutan entre sí y satisfacen una desigualdad de Heisenberg. Esto se aplica a cualquier número de fotones, incluso $n = 0$, es decir, al estado de vacío. La conclusión que se obtiene es sumamente interesante: el estado de vacío del campo electromagnético corresponde al caso en que los vectores eléctrico y magnético $\hat{\mathbf{E}}$ y $\hat{\mathbf{B}}$ promedian ambos a cero, $\langle 0|\hat{\mathbf{E}}|0\rangle = \langle 0|\hat{\mathbf{B}}|0\rangle = 0$, pero sus dispersiones $\langle 0|\hat{\mathbf{E}}^2|0\rangle$ y $\langle 0|\hat{\mathbf{B}}^2|0\rangle$ son ambas diferentes de cero y su producto satisface una desigualdad de Heisenberg. Podemos entender fácilmente esta situación recordando que cada oscilador en que descomponemos el campo de radiación contribuye, cuando no está excitado (es decir, en el estado de vacío), con la energía $\hbar\omega/2$; como la densidad de energía es proporcional a $\langle 0|\hat{\mathbf{E}}^2 + \hat{\mathbf{B}}^2|0\rangle$, ambas dispersiones no pueden ser simultáneamente nulas, pues entonces la energía del estado base se anularía. Así pues, el campo electromagnético de vacío es un campo cuyas intensidades fluctúan alrededor de cero y corresponde a cero fotones, pero no a energía electromagnética cero ni a ausencia de efectos electromagnéticos. En esta forma comprobamos que, en general, al cuantizar un sistema físico cualquiera (sea que se trate de corpúsculos o de campos), se introducen automáticamente fluctuaciones en el sistema, lo que

implica, entre otras cosas, que todo sistema cuántico posee una energía de punto cero y que es estocástico.[10]

En la sección 9.7 se indicó que es precisamente en las fluctuaciones del vacío electromagnético donde podemos encontrar la razón física del decaimiento atómico espontáneo. En efecto, la ausencia de campo electromagnético significa sólo que todos los modos normales del campo están en su estado base, pero el sistema atómico también interactúa con el campo fluctuante del vacío para producir el decaimiento. Podemos esperar, por lo tanto, que la cuantización del campo electromagnético permita calcular la vida media de los estados atómicos excitados mediante el estudio de la interacción del átomo con el campo de radiación. Precisamente ése fue el propósito inicial de Dirac al introducir el formalismo de segunda cuantización; y, en efecto, al estudiar las perturbaciones producidas por el campo de radiación cuantizado sobre un sistema atómico, pudo deducir los coeficientes A y B de Einstein. En esta forma se cerró el círculo lógico, con la conclusión de que tanto los corpúsculos como los campos deben tratarse como entes cuánticos, y sólo así puede obtenerse una teoría completa y consistente. En la sección 9.7 tuvimos que recurrir a métodos semiclásicos para calcular la vida media de los estados excitados precisamente por no disponer de la teoría cuántica del campo de Maxwell.

El formalismo de segunda cuantización permite abordar problemas en los que el número de partículas de una o varias especies cambia como producto de alguna interacción; por ejemplo, cuando la interacción entre el átomo y el campo de vacío conduce a aquél a emitir o absorber un fotón de frecuencia $\omega = (E_i - E_f)/\hbar$. Otro ejemplo es el proceso (relativista) de creación de un par electrón-positrón a partir de un fotón, que se expresa con la fórmula descriptiva

$$\gamma \to e^- + e^+.$$

En este caso el estado inicial del campo de radiación es $|1\rangle = \hat{a}^\dagger|0\rangle$, mientras que el final corresponde al vacío $|0\rangle = \hat{a}|1\rangle$; por lo contrario, el estado inicial del campo de electrones y positrones es de cero partículas, mientras que el final corresponde a una de cada una de estas partículas. Como vemos, es con la aplicación de los operadores $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$, etc. (se requieren los análogos para los electrones y los positrones) como podremos hacer la descripción de tales procesos. Es evidennte que en todos estos ejemplos podemos obtener cada uno de los estados relevantes aplicando el o los respectivos operadores de creación sobre el correspondiente estado de vacío. Es precisamente el hamiltoniano de interacción entre los diversos campos el que contiene los operadores de creación y aniquilación capaces de cambiar el número de partículas. Los interesados pueden ver una de las descripciones más simples posibles de estos procesos en el problema ilustrativo 17.7.

[10] Desde luego, la inversa de este resultado no es cierta; existen muchos sistemas estocásticos que no son cuánticos. Probablemente el ejemplo físico mejor conocido de sistema estocástico clásico es el movimiento browniano de un corpúsculo suspendido en un fluido. La conexión entre el formalismo cuántico asociado a los operadores de creación y aniquilación, por un lado, y las propiedades estocásticas del sistema, por el otro, ha sido estudiada desde diversas perspectivas y con diferentes objetivos. Presentaciones particularmente claras para el caso del campo electromagnético pueden verse en los trabajos de T. H. Boyer, *Phys. Rev.* **D11** (1975) 809 y E. Santos, *Nuovo Cim.* **22B** (1974) 201. En el capítulo 23 se estudia la alternativa de manejar el campo de vacío directamente como un campo estocástico real.

11.5. Descripción de Heisenberg del oscilador armónico

Por su interés metodológico es conveniente estudiar el comportamiento del oscilador armónico en la descripción de Heisenberg, pues debido al carácter lineal del problema la solución puede obtenerse con relativa facilidad; el tema es interesante además como un ejemplo de aplicación del formalismo que acabamos de estudiar. El hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 \tag{11.55}$$

donde $\hat{p}$ y $\hat{q}$ son variables canónicas conjugadas:

$$[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar. \tag{11.56}$$

Para aplicar al problema las técnicas desarrolladas "en reversa", como primer paso reescribimos las ecuaciones anteriores en términos de los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$:

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \tfrac{1}{2}\right), \tag{11.57}$$

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \tag{11.58}$$

Seguiremos en primer lugar un procedimiento algebraico para determinar los estados y valores propios del hamiltoniano, para estudiar posteriormente la dependencia temporal de los operadores de creación y aniquilación.

A) Procedimiento algebraico. Usando las ecuaciones (11.57) y (11.58) se pueden obtener los conmutadores de los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ con el hamiltoniano $\hat{H}$ (y, por tanto, con el operador de número $\hat{a}^\dagger\hat{a}$). Por ejemplo,

$$[\hat{H}, \hat{a}] = \hbar\omega\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}, \hat{a}\right] = \hbar\omega\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}^2 - \hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right] = \hbar\omega\left[\hat{a}^\dagger\hat{a}^2 - \left(1 + \hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\hat{a}\right] = -\hbar\omega\hat{a}.$$

Se obtiene de esta manera que

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega\hat{a}^\dagger, \tag{11.59a}$$

$$[\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a}. \tag{11.59b}$$

Sea ahora $|E\rangle$ un eigenestado de $\hat{H}$ con eigenvalor E, $\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$. Usando (11.59$b$) obtenemos

$$\hat{H}\{\hat{a}|E\rangle\} = (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})|E\rangle = (E - \hbar\omega)\{\hat{a}|E\rangle\}, \tag{11.59c}$$

es decir, $\hat{a}|E\rangle$ también es eigenestado de $\hat{H}$, pero con eigenvalor $E - h\omega$. Aplicando sucesivamente el operador $\hat{a}$ de esta misma manera concluimos que $\hat{H}$ tiene los eigenvalores E, $E-\hbar\omega$, $E-2\hbar\omega$, $\ldots$, $E-n\hbar\omega$, $\ldots$. Por otro lado, podemos escribir para el valor esperado de la energía (véase la ecuación 8.63):

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \hbar\omega\left(\langle\hat{a}^\dagger\hat{a}\rangle + \tfrac{1}{2}\right) \geq \tfrac{1}{2}\hbar\omega,$$

por lo que la energía mínima cumple con

$$E_{\text{mín}} \equiv E_0 \geq \tfrac{1}{2}\hbar\omega > 0.$$

El proceso de reducir energía con el operador $\hat{a}$ ilustrado con la ecuación (11.59c) debe tener fin, ya que $E_{\text{mín}} > 0$. Esto se logra sólo si se corta la secuencia demandando que

$$\hat{a}|E_0\rangle = 0, \tag{11.60}$$

pues a partir del momento en que se alcanza este estado ya no se pueden crear nuevos estados (de menor energía) por aplicación del operador $\hat{a}$. Aplicando $\hat{H}$ dado por la ecuación (11.57) al estado base $|E_0\rangle$ y usando (11.60) se obtiene

$$\hat{H}|E_0\rangle = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \tfrac{1}{2}\right)|E_0\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\omega|E_0\rangle = E_0|E_0\rangle = E_{\text{mín}}|E_0\rangle.$$

Como a esta energía mínima se llega desde E después de n pasos, se sigue que

$$E \equiv E_n = \tfrac{1}{2}\hbar\omega + n\hbar\omega.$$

No es difícil demostrar ahora que en efecto se cumple:

$$|E_n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|E_0\rangle.$$

Verificamos así que, en conjunto, las ecuaciones (11.57), (11.58) y (11.60), que reproducen las ecuaciones (11.52a), definen completamente el oscilador armónico cuántico de frecuencia ω.

B) Obtención de la expresión explícita de los operadores como funciones del tiempo. Es esta la mejor forma de poner en evidencia que se trata de osciladores armónicos. Una forma de proceder, a la vez simple y conveniente para nuestros propósitos futuros, se logra al combinar la ecuación de movimiento de Heisenberg

$$i\hbar\dot{\hat{F}} = [\hat{F}, \hat{H}]$$

aplicada al operador $\hat{a}$, con la expresión (11.59b), lo que da

$$\dot{\hat{a}} = -i\omega\hat{a}, \tag{11.61}$$

con solución

$$\hat{a} = \hat{a}_0 e^{-i\omega t}, \quad \hat{a}_0 = \hat{a}(0). \tag{11.62}$$

Análogamente se obtiene

$$\hat{a}^\dagger = \hat{a}_0^\dagger e^{i\omega t}. \tag{11.63}$$

Si invertimos las ecuaciones (11.42) y usamos estos resultados, obtenemos las expresiones que determinan la evolución temporal de los operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$,

$$\hat{x}(t) = \frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger) = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_0 e^{-i\omega t} + \hat{a}_0^\dagger e^{i\omega t}), \tag{11.64a}$$

$$\hat{p}(t) = \frac{\hbar}{i\sqrt{2}\alpha_0}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}_0 e^{-i\omega t} - \hat{a}_0^\dagger e^{i\omega t}). \tag{11.64b}$$

Al recombinar términos y expresar las condiciones iniciales en términos de $\hat{x}_0$ y $\hat{p}_0$ en vez de $\hat{a}_0$ y $\hat{a}_0^\dagger$, se obtiene

$$\hat{x} = \hat{x}_0 \cos\omega t + \frac{\hat{p}_0}{m\omega}\operatorname{sen}\omega t, \tag{11.65a}$$

$$\hat{p} = \hat{p}_0 \cos\omega t - m\omega\hat{x}_0 \operatorname{sen}\omega t. \tag{11.65b}$$

Como era de esperarse, los resultados coinciden exactamente con los correspondientes clásicos, aunque en el caso presente se refieren a operadores. Las condiciones iniciales $\hat{x}_0$ y $\hat{p}_0$ deben satisfacer las reglas de conmutación $[\hat{x}_0, \hat{p}_0] = i\hbar$, de donde se sigue, usando las expresiones (11.65), que $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$.

*11.6. Estados coherentes

Aprovecharemos los resultados anteriores para estudiar brevemente los llamados *estados coherentes* en la electrodinámica cuántica, es decir, los eigenestados del operador de aniquilación. En lo esencial, se trata de obtener una vez más el paquete de mínima dispersión construido en la sección 11.1, pero planteando el problema desde un ángulo diferente. Esta equivalencia entre ambos tratamientos ofrece un valor metodológico adicional al tema.[11]

Hemos visto que en la electrodinámica cuántica un campo cuantizado tiene la forma $\hat{G} = g\hat{a}(\omega) + g^*\hat{a}^\dagger(\omega)$, en donde la función g depende en general de $\mathbf{x}, t$ y ω (estamos considerando sólo la componente de Fourier de frecuencia ω; aquí $\hat{G}$ representa una componente del campo eléctrico $\mathbf{E}$ o magnético $\mathbf{B}$, o del potencial vectorial $\mathbf{A}$, véase la ecuación (11.53)). El valor esperado de este campo sobre un estado de n fotones es (usamos las ecuaciones (11.43)):

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{G}|n\rangle &= \langle n|g\hat{a} + g^*\hat{a}^\dagger|n\rangle = g\langle n|\hat{a}|n\rangle + g^*\langle n|\hat{a}^\dagger|n\rangle \\ &= \sqrt{n}g\langle n|n-1\rangle + \sqrt{n+1}g^*\langle n|n+1\rangle \\ &= 0,\end{aligned}$$

pues la base $|n\rangle$ es ortonormal. Esto significa que la descripción se refiere a un campo puramente fluctuante, que promedia a cero, cualquiera que sea el número (fijo) de fotones. Para construir un campo que promedie a una función dada de $\mathbf{x}$ y t, $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$, que es lo que podríamos considerar el análogo cuántico del campo clásico $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$, recurrimos a un estado $|\alpha\rangle$, que desarrollamos en la base $|n\rangle$:

$$|\alpha\rangle = \sum C_n|n\rangle.$$

A este estado corresponde un número fluctuante de fotones (no es eigenestado del operador de número si más de una C_n es diferente de cero), pero el valor medio de G sobre él resulta

[11] La noción de estado coherente fue introducida por Schrödinger en 1925 en su estudio de paquetes de osciladores estables (aunque con otra terminología). Se le utiliza no sólo para describir fuentes luminosas coherentes (J. R. Klauder (1960, 1963), R. J. Glauber (1963), E. C. G. Sudarshan (1963), etc.), sino también en estudios de mecánica estadística, de fonones en cristales, de superfluidez, de superconductividad, etcétera.

$$\begin{aligned}\langle\alpha|\hat{G}|\alpha\rangle &= \sum_{n,m} C_n^* C_m \langle n|g\hat{a} + g^*\hat{a}^\dagger|m\rangle \\ &= \sum_{n,m} C_n^* C_m \left[\sqrt{m}g\langle n|m-1\rangle + \sqrt{m+1}g^*\langle n|m+1\rangle\right] \\ &= \sum_{nm} C_n^* C_m \left[\sqrt{m}g\delta_{n,m-1} + \sqrt{m+1}g^*\delta_{n,m+1}\right] \\ &= \sum_{n} \left[C_n^* C_{n+1}\sqrt{n+1}g + C_n C_{n+1}^*\sqrt{n+1}g^*\right] \\ &= \alpha g + \alpha^* g^* \equiv \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{x},t),\end{aligned}$$

en donde hemos puesto $\alpha = \sum_n \sqrt{n+1}C_n^* C_{n+1}$. En otras palabras, con una adecuada selección de los coeficientes C_n (que equivale a seleccionar el parámetro α) y la función $g(\mathbf{x},t)$ es posible reproducir cualquier campo clásico $\mathcal{E}_{\text{clás}}(\mathbf{x},t)$, el cual queda representado en la forma $\mathcal{E}_{\text{clás}}(\mathbf{x},t) = \sum_\alpha \mathcal{E}_\alpha(\mathbf{x},t) = \sum_\omega \alpha_\omega g(\omega) + \text{c.c.}$

Una forma simple de construir esta descripción consiste en proponer que la ecuación recién derivada,

$$\langle\alpha|\hat{G}|\alpha\rangle = \alpha g + \alpha^* g^*,$$

con $\hat{G} = g\hat{a} + g^*\hat{a}^\dagger$, se cumple debido a que el estado $|\alpha\rangle$ es eigenestado del operador de aniquilación $\hat{a}$. En efecto, si se cumple que

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \tag{11.66}$$

se tiene que

$$\langle\alpha|\hat{G}|\alpha\rangle = \langle\alpha|g\hat{a} + g^*\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = g\langle\alpha|\hat{a}|\alpha\rangle + g^*\langle\alpha|\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha g + \alpha^* g^*,$$

que es precisamente el resultado deseado (en el segundo término se usó la adjunta de la ecuación (11.66)). A los estados $|\alpha\rangle$ definidos con la ecuación (11.66) se les llama *estados coherentes* de Glauber. Como acabamos de ver, los estados coherentes se construyen como superposiciones de estados de n fotones, por lo que representan campos con energía fluctuante; sin embargo, como demostraremos a continuación, son superposiciones que corresponden a paquetes de mínima dispersión, lo que es equivalente a decir que son paquetes de máxima coherencia, según vimos en la sección 11.1. Ésta es la razón de su nombre y de su importancia, pues, por ejemplo, se les utiliza en la teoría de la radiación láser, que es altamente coherente.

Nuestro problema ahora es construir los estados propios del operador $\hat{a}_0$ (véase la ecuación (11.62); el factor oscilante es aquí accesorio). Al escribir el eigenvalor α como $\sqrt{m\omega/2\hbar}x_0$ por razones de conveniencia, proponemos reescribir la ecuación (11.66) en la forma

$$\hat{a}_0|\alpha_0\rangle = e^{i\omega t}\hat{a}|\alpha_0\rangle = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x_0|\alpha_0\rangle.$$

Para transformar esta expresión en una ecuación diferencial respecto de x, multiplicamos por la izquierda por el bra $\langle x|$ y escribimos $\varphi_\alpha = \langle x|\alpha_0\rangle$; a continuación multiplicamos por $\omega e^{-i\omega t}$ y, finalmente, introducimos la expresión diferencial para $\hat{a}$ dada por la ecuación (11.42c); como resultado se obtiene

$$\left(\omega x + \frac{\hbar}{m}\frac{\partial}{\partial x}\right)\varphi_\alpha = \omega x_0 e^{-i\omega t}\varphi_\alpha. \tag{11.67a}$$

Esta ecuación tiene la solución

$$\varphi_\alpha = A \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x - x_0 e^{-i\omega t})^2\right], \tag{11.68}$$

en donde A puede ser una función del tiempo, pues (11.67) determina φ_α hasta un factor que puede depender del tiempo. Utilizamos A (que lleva en efecto un factor temporal) para normalizar el paquete, obteniendo

$$\varphi_\alpha = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x - x_0\cos\omega t + 2ix_0 \operatorname{sen}\omega t) \times (x - x_0\cos\omega t)\right], \tag{11.69a}$$

o bien

$$\varphi_\alpha = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x - x_\alpha)^2 + i\frac{p_\alpha}{\hbar}(x - x_\alpha)\right], \tag{11.69b}$$

donde pusimos

$$x_\alpha = \langle\alpha|\, x\,|\alpha\rangle = x_0\cos\omega t, \qquad p_\alpha = \langle\alpha|\, p\,|\alpha\rangle = -m\omega x_0 \operatorname{sen}\omega t. \tag{11.69c}$$

Este resultado coincide con la expresión (11.10), salvo por la energía del punto cero, que no queda determinada por la ecuación (11.67a). Con esto comprobamos que los estados coherentes corresponden al paquete gaussiano de mínima dispersión, y que éste a su vez es eigenestado del operador de aniquilación. Como vimos en conexión con la ecuación (11.11), el estado coherente oscila rígidamente con amplitud x_0, manteniendo su forma gaussiana durante tales oscilaciones. Nótese que los resultados anteriores permiten reescribir la ecuación (11.67a) que determina el estado coherente en la forma más simétrica:

$$\left(x + \frac{i}{m\omega}p\right)\varphi_\alpha = \left(x_\alpha + \frac{i}{m\omega}p_\alpha\right)\varphi_\alpha. \tag{11.67b}$$

Otra forma directa y simple de mostrar que el estado coherente es de mínima dispersión consiste en calcular la dispersión de a y $a^\dagger$ y usar los resultados para determinar la dispersión de las cuadraturas $\hat{q} = 2^{-1/2}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$, $\hat{p} = 2^{-1/2}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})$, lo que da $\langle(\Delta q)^2\rangle = \langle(\Delta p)^2\rangle = 1/2$, como corresponde al estado de mínima dispersión, $\sigma_q^2\sigma_p^2 = 1/4$.[12]

Para calcular los coeficientes $C_n = \langle n|\alpha\rangle$ en el desarrollo $|\alpha\rangle = \sum C_n|n\rangle$, observamos que de la ecuación (11.66) y de $\langle n|\hat{a} = (\hat{a}^\dagger|n\rangle)^\dagger = \sqrt{n+1}\langle n+1|$, podemos escribir

$$\langle n|\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha\langle n|\alpha\rangle = \sqrt{n+1}\langle n+1|\alpha\rangle,$$

es decir

$$\langle n+1|\alpha\rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}}\langle n|\alpha\rangle.$$

Esta relación recursiva tiene la solución

$$\langle n|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\langle 0|\alpha\rangle = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}C_0,$$

[12] Aquí estamos usando el lenguaje usual en la literatura de óptica cuántica. Las cuadraturas $\hat{q}$ y $\hat{p}$ corresponden a lo que antes denotamos como $\hat{\xi}$ y $\hat{p}_\xi$, respectivamente, y se les define para el oscilador armónico (con dimensiones) al final de la sección 8.6.

donde $C_0 = \langle 0|\alpha\rangle$ es la amplitud del estado base contenida en $|\alpha\rangle$. Luego entonces,

$$|\alpha\rangle = C_0 \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle.$$

La condición de normalización es

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = 1 = |C_0|^2 \sum_{n,m} \left(\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}\right)^* \frac{\alpha^m}{\sqrt{m!}}\langle n|m\rangle = |C_0|^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |C_0|^2 e^{|\alpha|^2},$$

por lo que, escogiendo C_0 como real, queda $C_0 = e^{-|\alpha|^2/2}$ y

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \tag{11.70}$$

De aquí se sigue que la probabilidad del estado $|n\rangle$ contenido en $|\alpha\rangle$ es

$$P_n(\alpha) = |\langle n|\alpha\rangle|^2 = \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}e^{-|\alpha|^2} = \frac{1}{n!}\left(\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2\right)^n \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2\right), \tag{11.71}$$

es decir, está dada por una distribución de Poisson[13] con valor medio de n igual a $|\alpha|^2$:

$$\bar{n} = \langle\alpha|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\alpha\rangle = |\alpha|^2 = \frac{m\omega}{2\hbar}x_0^2, \tag{11.72a}$$

lo que da

$$P_n(\alpha) = \frac{\bar{n}^n}{n!}e^{-\bar{n}}. \tag{11.72b}$$

De aquí se sigue también que la energía media del estado coherente es

$$\langle\alpha|H|\alpha\rangle = \hbar\omega\left(\bar{n} + \tfrac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(|\alpha|^2 + \tfrac{1}{2}\right). \tag{11.72c}$$

Esta ecuación muestra que en general el parámetro α que caracteriza al estado coherente determina la amplitud (compleja) de oscilación y su energía. Al combinar (11.52*b*) con la ecuación (11.70) se obtiene

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_n \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!}|0\rangle,$$

es decir

$$|\alpha\rangle = \exp\left(-|\alpha|^2/2 + \alpha\hat{a}^\dagger\right)|0\rangle = \hat{D}(\alpha)|0\rangle, \tag{11.73}$$

donde hemos introducido el *operador de desplazamiento* $\hat{D}(\alpha)$ dado por

$$\hat{D}(\alpha) = \exp\left(\alpha\hat{a}^\dagger - |\alpha|^2/2\right). \tag{11.74}$$

La ecuación (11.73) muestra que $\hat{D}(\alpha)$ es el operador de creación del estado coherente $|\alpha\rangle$, es decir, genera $|\alpha\rangle$ al actuar sobre el vacío. En otras palabras, el estado

[13] Una distribución de Poisson sigue la ley $P_n(q) = q^n e^{-q}/n!$, con $q = \langle n\rangle$, y se aplica a eventos independientes, como la distribución del número de gotas de lluvia que caen sobre una superficie dada durante un segundo, digamos. Es interesante (y un tanto paradójico) que la luz más coherente que puede producirse hoy día siga una ley de Poisson cuando es descrita en términos de fotones.

coherente es el estado base del oscilador, desplazado del origen por la cantidad α, como lo corrobora la ecuación (11.68). En el problema ilustrativo 11.3 se estudian otros aspectos del tema.

El ejemplo de los estados coherentes del oscilador armónico, aparte de ser de interés intrínseco, es ilustrativo de los métodos usados para describir sistemas cuánticos con ayuda de los operadores $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ (el tema se amplía un poco en los problemas ilustrativos).[14] Para concluir, recordemos las diferentes definiciones equivalentes que hemos encontrado del estado coherente (del oscilador armónico), todas las cuales son de uso frecuente:

a) los estados generados a partir del estado base por el operador de desplazamiento $D(\alpha)$;
b) los eigenestados del operador de aniquilación;
c) los estados de mínima dispersión con $\langle(\Delta x)^2\rangle = \langle\Delta p\rangle^2/m^2\omega^2 = \hbar/2m\omega$, que tienen anchura independiente del tiempo.

Los estados de mínima dispersión que no satisfacen esta última condición se llaman *estados comprimidos* o *prensados* (*squeezed states* en inglés).[15] Estos son estados de mínima dispersión, pero una de sus cuadraturas tiene *menos* dispersión que la que corresponde a un estado coherente, y la otra *más,* a manera de satisfacer la condición de que su producto sea igual a $\hbar^2/4$. Los estados coherentes son por lo tanto el caso particular de estos estados en que ambas cuadraturas tienen el mismo ruido.

*11.7. Dos osciladores armónicos acoplados

El problema de los osciladores armónicos acoplados es interesante tanto desde el punto de vista físico como del matemático. Físicamente, porque permite modelar las oscilaciones de pequeña amplitud de sistemas compuestos, como las oscilaciones internas de moléculas poliatómicas, etc. Matemáticamente, porque presenta un nuevo problema: la necesidad de generalizar la ecuación de Schrödinger para el caso de más de una partícula. Este último problema se resuelve de la siguiente manera.[16] Escribimos la ecuación estacionaria de Schrödinger en la forma

$$E\psi = \hat{H}\psi, \tag{11.75}$$

[14] Para el estudio de estados coherentes del átomo hidrogenoide puede verse M. Nauenberg, *Phys. Rev.* **A40** (1989) 1133. Este artículo contiene referencias al trabajo de Schrödinger sobre el tema.

[15] Los estados coherentes del oscilador armónico fueron descubiertos por Schrödinger (1926) en su búsqueda de estados no dispersivos que pudieran soportar su interpretación de la función de onda como representativa del electrón. Una discusión más amplia, pero aún introductoria, puede verse en S. Howard y S. K. Roy, *Am. J. Phys.* **55** (1987) 1109. Los estados comprimidos fueron descubiertos por el físico estadounidense E. H. Kennard en 1927 (sin bautizarlos), pero su realización experimental se logró hasta la década de los setenta.

[16] Este tema se estudia con detenimiento en los capítulos 13 y 16.

y pasamos al caso de varias partículas escribiendo el hamiltoniano total como la suma de la contribución de cada una, más las contribuciones debidas a sus interacciones, es decir:[17]

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_{i>j} \hat{H}_{ij}, \tag{11.76}$$

donde los operadores $\hat{H}_i$ representan los hamiltonianos de cada sistema de una partícula ($i = 1, 2, \ldots, N$)

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i). \tag{11.77}$$

$$\hat{H}_{ij} = V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \tag{11.78}$$

$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el potencial de interacción entre las partículas 1 y 2, etc. Por ejemplo, para dos osciladores armónicos unidimensionales colineales acoplados armónicamente tenemos (suponiendo $m_1 = m_2 = m$):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right) + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2 - m\omega_{12}^2 x_1 x_2. \tag{11.79}$$

Vamos a resolver como ejemplo este último problema; las ideas que usaremos en su solución son directamente aplicables a cualquier número de osciladores acoplados, en cualquier número de dimensiones.

En el problema clásico correspondiente, la solución se obtiene pasando a un nuevo sistema de coordenadas y_i que se obtiene del original x_i mediante una transformación ortogonal que "diagonaliza" la matriz de las constantes de acoplamiento (de las frecuencias, en la notación presente); en el sistema y_i se separan las variables, reduciéndose el problema al de un conjunto de N osciladores desacoplados (en el caso presente, dos) que oscilan cada uno con su propia frecuencia. Por esta razón, las y_i son llamadas coordenadas normales y las frecuencias características son los modos normales de oscilación. Demostraremos a continuación que esta misma separación puede emplearse en el caso cuántico. El trabajo se simplifica considerablemente escribiendo las ecuaciones de interés en forma matricial. Para ello introducimos la matriz columna x de dos componentes

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \tag{11.80}$$

y pasamos a las nuevas variables $y_i = \sum_j a_{ij} x_j$ $(i, j = 1, 2)$ o, en forma matricial,

$$y = ax, \tag{11.81}$$

en donde y es una matriz columna con componentes y_1 y y_2, y a es una matriz 2×2. Llamaremos b a la inversa de a,

$$x = by, \qquad b = a^{-1}. \tag{11.82}$$

[17] Este procedimiento es común, y en algún sentido compartido con la física clásica. En ninguna de estas dos teorías existen reglas que especifiquen el hamiltoniano; éste debe construirse a partir de principios empíricos. En el caso cuántico la receta más común es partir del correspondiente hamiltoniano clásico, como se hace aquí, dándole la forma cuántica apropiada en su caso.

Tenemos así que

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_j \frac{\partial y_j}{\partial x_i}\frac{\partial}{\partial y_j} = \sum_j a_{ji}\frac{\partial}{\partial y_j} = \sum_j a^T_{ij}\frac{\partial}{\partial y_j},$$

en donde a^T es la matriz traspuesta de a. De aquí se sigue que si $\hat{p}_x$ es la matriz de los momentos en términos de las variables x, y $\hat{p}_y$ la correspondiente matriz expresada en términos de las variables y, se cumple que

$$\hat{p}_x = a^T \hat{p}_y. \tag{11.83}$$

Ahora podemos escribir el operador de energía cinética en la forma

$$\hat{T} \equiv \frac{1}{2m}\hat{p}_x^T\hat{p}_x = \frac{1}{2m}\hat{p}_y^T a a^T \hat{p}_y, \tag{11.84}$$

mientras que para la energía potencial obtenemos

$$V \equiv \frac{1}{2}mx^T\omega^2 x = \frac{m}{2}y^T b^T\omega^2 b y; \quad \text{con } \omega^2 = \begin{pmatrix} \omega_1^2 & -\omega_{12}^2 \\ -\omega_{12}^2 & \omega_2^2 \end{pmatrix}. \tag{11.85}$$

Para que la ecuación (11.84) se reduzca a una forma cuadrática en las variables p_y basta con que

$$aa^T = 1, \tag{11.86}$$

lo que se cumple si la matriz a es ortogonal, es decir, si

$$a^T = a^{-1} = b. \tag{11.87}$$

Para que a su vez la energía potencial se reduzca a una forma cuadrática en las variables y y el problema se separe, se requiere que

$$b^T\omega^2 b = \Omega^2,$$

en donde Ω^2 es una matriz diagonal. Usando (11.87), este resultado se escribe en la forma

$$a\omega^2 a^{-1} = \Omega^2, \tag{11.88}$$

es decir, a es la matriz que diagonaliza la matriz ω^2. Todos estos resultados coinciden con los clásicos, como se mencionó antes.

Supóngase que ya hemos pasado al sistema de coordenadas normales y_i; el hamiltoniano es ahora

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \tag{11.89}$$

en donde

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{1}{2}m\Omega_1^2 y_1^2 \tag{11.90}$$

y $\hat{H}_2$ es una expresión enteramente análoga en términos de y_2; Ω_1^2 y Ω_2^2 son los eigenvalores de la matriz Ω^2, es decir, soluciones de la ecuación $a\omega^2 = \Omega^2 a$ (ecuación (11.88)). Como el hamiltoniano es la suma de dos partes que dependen de

variables independientes, la función de onda estacionaria es separable en términos de eigenestados de $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$:

$$\psi(y_1 y_2) = \psi_{n_1}(y_1)\psi_{n_2}(y_2). \tag{11.91}$$

Para comprobarlo, basta sustituir en la ecuación de Schrödinger; queda

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(1)\psi_2(2) = (\hat{H}_1\psi_1)\psi_2 + \psi_1(\hat{H}_2\psi_2) &= E_1\psi_1\psi_2 + E_2\psi_1\psi_2 \\ &= (E_1 + E_2)\psi,\end{aligned}$$

que verifica la aserción anterior y muestra que la energía total es la suma de las energías E_1 y E_2, eigenvalores de $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$, respectivamente:

$$E = E_1 + E_2. \tag{11.92}$$

En nuestro caso $\psi_{n_1}(y_1)$ y $\psi_{n_2}(y_2)$ son las eigenfunciones del oscilador armónico de los estados n_1 y n_2, respectivamente, y la energía E es

$$E = \hbar\Omega_1\left(n_1 + \tfrac{1}{2}\right) + \hbar\Omega_2\left(n_2 + \tfrac{1}{2}\right). \tag{11.93}$$

La función de onda (11.91), al estar factorizada, indica que los osciladores y_i no están correlacionados; ésta es la forma en que se manifiesta la ortogonalidad de las coordenadas normales en el caso cuántico. En términos de las variables iniciales x_i, los dos osciladores resultan ser correlacionados y la correspondiente función de onda no se factoriza:

$$\psi(x_1, x_2) = \psi_{n_1}(a_{11}x_1 + a_{12}x_2)\psi_{n_2}(a_{21}x_1 + a_{22}x_2).$$

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 11.1. *Obtenga los eigenvalores del hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional con ayuda del método WKB.*

Solución. Al escribir la ecuación estacionaria de Schrödinger en la forma

$$\hat{p}^2\psi = \left(2mE - m^2\omega^2x^2\right)\psi,$$

obtenemos con ayuda de la ecuación (7.28):

$$\int_{-\frac{1}{\omega}\sqrt{2E/m}}^{\frac{1}{\omega}\sqrt{2E/m}} (2mE - m^2\omega^2x^2)^{1/2}\,dx = \pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Al calcurar la integral y despejar E, se obtienen precisamente los valores dados por la ecuación (11.31). Vemos que el método WKB proporciona los eigenvalores exactos de la energía del oscilador armónico, incluyendo la contribución del punto cero.

Problema ilustrativo 11.2. *Estudie el oscilador armónico unidimensional en la representación de momentos.*

Solución. En la representación momental se tiene que $x^2 = -\hbar^2\partial^2/\partial p^2$ (véase la ecuación (10.28)) y la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico es

$$\frac{p^2}{2m}\varphi(p) - \frac{1}{2}m\omega^2\hbar^2\frac{\partial^2\varphi(p)}{\partial p^2} = E\varphi(p). \tag{1}$$

Introduciendo aquí la variable adimensional $\xi = p/p_0$ con $p_0 = \sqrt{m\hbar\omega}$, esta ecuación se reduce a

$$\varphi'' + (\epsilon - \xi^2)\varphi = 0, \tag{2}$$

en donde ϵ está dado por la ecuación (11.23). La ecuación (2) coincide exactamente con la ecuación (11.24), por lo que las soluciones de este problema de eigenvalores se siguen directamente de las ya obtenidas con un simple cambio de notación:

$$\varphi_n(p) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!\sqrt{\pi}p_o}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(p/p_0\right)^2\right]H_n\left(p/p_0\right), \tag{3a}$$

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \tfrac{1}{2}\right). \tag{3b}$$

Estos resultados muestran que el comportamiento estadístico del oscilador armónico en el espacio momental es análogo al que tiene en el espacio de configuración.

Problema ilustrativo 11.3. *Demuestre que el operador de creación de estados coherentes puede escribirse en la forma* $\hat{D}(\alpha) = \exp(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a})$. *Muestre que éste es a la vez un operador de desplazamiento de los operadores* $\hat{a}$ *y* $\hat{a}^\dagger$. *Compruebe que los estados coherentes no son ortogonales.*

Solución. Usando la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff (véase el problema ilustrativo (10.1)) con $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ podemos escribir

$$\hat{D}(\alpha) = \exp\left(\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}\right) = \exp\left(-\tfrac{1}{2}|\alpha|^2\right)\exp\left(\alpha\hat{a}^\dagger\right)\exp\left(-\alpha^*\hat{a}\right). \tag{1}$$

Al desrrollar el último factor en serie de potencias y tomamos en cuenta que $\hat{a}|0\rangle = 0$, obtenemos

$$\hat{D}(\alpha)|0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}[1 - \alpha^*\hat{a} + \tfrac{1}{2}\alpha^{*2}\hat{a}^2 - \cdots]|0\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2}e^{\alpha\hat{a}^\dagger}|0\rangle,$$

por lo que $\hat{D}(\alpha)$ resulta equivalente al operador de Glauber, ecuación (11.74), al actuar sobre el vacío.

Es ilustrativo expresar el operador $\hat{D}(\alpha)$ en términos de las variables x y $\hat{p}$. Con $\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{x}{\alpha_0} + i\frac{\alpha_0}{\hbar}\hat{p})$, $\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\frac{x}{\alpha_0} - i\frac{\alpha_0}{\hbar}\hat{p})$, $\alpha_0 = \sqrt{\hbar/m_0\omega}$, se tiene

$$\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a} = i(kx - r\hat{p}), \quad k = \frac{\sqrt{2}}{\alpha_0}\mathrm{Im}\alpha, \quad r = \sqrt{2}\alpha_0\,\mathrm{Re}\,\alpha,$$

y queda

$$\hat{D}(\alpha) = e^{i(k\hat{x} - r\hat{p})}. \tag{2}$$

Resientemente, el hecho de que este operador dependa de ambos operadores $\hat{x}$ y $\hat{p}$ ha sido utilizado para construir una descripción cuántica en el espacio fase.[18]

[18] K. B. Moller, T. G. Jorgersen y G. Torres-Vega, *J. Chem. Phys.* **106** 7228 (1997); M. Ban, *J. Math. Phys.* **40** 3718 (1999).

Para demostrar que $\hat{D}(\alpha)$ dado por (1) es un operador de desplazamiento de $\hat{a}$, lo escribimos en la forma

$$\hat{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger} e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2 - \alpha^*\hat{a}} \equiv e^{\alpha\hat{a}^\dagger} F_0(\hat{a}).$$

Esto nos permite escribir

$$\hat{a}\hat{D}(\alpha) = \hat{a}\sum \frac{\alpha^n}{n!}(\hat{a}^\dagger)^n F_0(\hat{a}) = \sum \frac{\alpha^n}{n!}[(\hat{a}^\dagger)^n\hat{a} + n(\hat{a}^\dagger)^{n-1}]F_0(\hat{a}).$$

Para escribir la última igualdad se usó la fórmula (véase el problema 9.3):

$$[\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^n] = n(\hat{a}^\dagger)^{n-1}.$$

Para continuar observamos que $F_0(\hat{a})$ y $\hat{a}$ conmutan, por lo que podemos escribir

$$\hat{a}\hat{D}(\alpha) = \hat{D}(\alpha)\hat{a} + \alpha\sum \frac{\alpha^{n-1}}{(n-1)!}(\hat{a}^\dagger)^{n-1}F_0(\hat{a}) = \hat{D}(\alpha)\hat{a} + \alpha\hat{D}(\alpha) = \hat{D}(\alpha)(\hat{a} + \alpha).$$

Al multiplicar por D^{-1} desde la izquierda, obtenemos

$$\hat{D}^{-1}(\alpha)\hat{a}\hat{D}(\alpha) = \hat{a} + \alpha, \tag{3}$$

que es el resultado solicitado. En forma similar se demuestra que

$$\hat{D}^{-1}(\alpha)\hat{a}^\dagger\hat{D}(\alpha) = \hat{a}^\dagger + \alpha^*. \tag{4}$$

Ésta es la razón por la que el operador $\hat{D}(\alpha)$ recibe el nombre de operador de desplazamiento (de Glauber).

Para estudiar la ortogonalidad de los estados coherentes consideramos el producto escalar de dos de ellos, desarrollados usando la ecuación (11.70):

$$\begin{aligned}\langle\beta|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2+|\beta|^2)}\sum_m\sum_n\langle n|\frac{\beta^{*n}}{\sqrt{n!}}\frac{\alpha^m}{\sqrt{m!}}|m\rangle &= e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2+|\beta|^2)}\sum_m\sum_n\frac{\alpha^m\beta^{*n}}{\sqrt{n!m!}}\delta_{nm}\\ &= e^{-\frac{1}{2}(|\alpha|^2+|\beta|^2)}\sum_n\frac{(\alpha\beta^*)^n}{n!},\end{aligned}$$

es decir,

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}[|\alpha|^2 - 2\alpha\beta^* + |\beta|^2]\right\}. \tag{5}$$

Vemos que el producto $\langle\beta|\alpha\rangle$ no es de la forma $\delta_{\alpha\beta}$, por lo que no se trata de una base ortonormal. Sin embargo, es posible obtener una propiedad de completez, como sigue. Al escribir $\alpha = re^{i\theta}, d^2\alpha = rdrd\theta$, obtenemos que

$$\frac{1}{\pi}\int d^2\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| = \frac{1}{\pi}\sum_{m,n}\frac{|m\rangle\langle n|}{\sqrt{m!n!}}\int_0^\infty dre^{-r^2}r^{m+n+1}\int_0^{2\pi}e^{i(m-n)\theta}d\theta.$$

Como la integral angular vale $2\pi\delta_{nm}$, al poner $r^2 = \rho$ queda

$$\frac{1}{\pi}\int d^2\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| = 2\sum_n\frac{|n\rangle\langle n|}{n!}\frac{1}{2}\int_0^\infty d\rho e^{-\rho}\rho^n.$$

La integral vale $n!$, y así se obtiene la condición de completez:

$$\frac{1}{\pi}\int d^2\alpha|\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum|n\rangle\langle n| = 1. \tag{6}$$

PROBLEMA ILUSTRATIVO 11.4. *Demuestre que si $\hat{A} = \hat{A}(t=0)$ es un operador en el tiempo $t = 0$, entonces $\hat{A}(-t)\psi(x,t) = A\psi(x,t)$, donde $\psi(x,0)$ es estado propio de $\hat{A}$. Utilice este resultado para construir el propagador de Feynman del oscilador armónico.*

Solución. Consideramos un estado propio del operador $\hat{A}$ en el tiempo $t = 0$,

$$\hat{A}\psi(x,0) = A\psi(x,0). \tag{1a}$$

Para un hamiltoniano que no depende del tiempo la función de onda en el tiempo t es $\psi(x,t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\psi(x,0)$, expresión que nos permite reescribir la ecuación anterior en la forma

$$\hat{A}e^{i\hat{H}t/\hbar}\psi(x,t) = Ae^{i\hat{H}t/\hbar}\psi(x,t),$$

es decir,

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}e^{i\hat{H}t/\hbar}\psi(x,t) = A\psi(x,t).$$

Pero como $e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{A}\ e^{-i\hat{H}t/\hbar} \equiv \hat{A}(t)$ es el operador $\hat{A}$ en el tiempo t en la descripción de Heisenberg, la ecuación anterior establece el resultado general

$$\hat{A}(-t)\psi(x,t) = A\psi(x,t). \tag{1b}$$

Pasamos ahora a construir la función de Green del oscilador armónico con ayuda de este teorema. Partimos de la observación de que la función de Green es solución de la ecuación de Schrödinger con fuente $\delta(x - x_0)$, es decir, es una eigenfunción de $\hat{x}$ con valor propio x_0 en el tiempo $t = 0$:

$$\hat{x}G(t=0) = x_0G(t=0). \tag{2}$$

Por lo tanto, del teorema $(1b)$ se sigue que en el tiempo t se cumple

$$\hat{x}(-t)G = x_0G.$$

Para un oscilador armónico, de $(11.65a)$ se obtiene (con $\hat{x} = \hat{x}(0) = \hat{x}_0$, $\hat{p} = \hat{p}(0) = \hat{p}_0$):

$$\hat{x}(-t) = \hat{x}\cos\omega t - \frac{\hat{p}}{m\omega}\operatorname{sen}\omega t,$$

lo que da

$$\left(x\cos\omega t + \frac{i\hbar}{m\omega}\operatorname{sen}\omega t\frac{\partial}{\partial x}\right)G = x_0G. \tag{3}$$

La solución de esta ecuación es

$$G(x,x_0,t) = G_0(t)\exp\left(i\frac{m\omega}{2\hbar}\cdot\frac{x^2\cos\omega t - 2x_0x}{\operatorname{sen}\omega t}\right).$$

Para determinar completamente la dependencia respecto del tiempo sustituimos esta expresión en la ecuación de Schrödinger para $t > 0$; toda la dependencia respecto de x se cancela como es de esperar y se obtiene una ecuación diferencial para $G_0(t)$, cuya solución es

$$G_0(t) = \frac{C}{\sqrt{\operatorname{sen}\omega t}}\exp\left(i\frac{m\omega}{2\hbar}\cdot\frac{x_0^2\cos\omega t}{\operatorname{sen}\omega t}\right).$$

Al insertar este resultado se obtiene para $t - t' \geq 0$, haciendo el cambio de variable $t \to t - t'$, $x_0 \to x'$,

$$K(x,t|x',t') \equiv G(x,x',t-t') = \frac{C}{\sqrt{\operatorname{sen}\omega\,(t-t')}} \exp\left[i\frac{m\omega}{2\hbar}\cdot\frac{(x^2+x'^2)\cos\omega\,(t-t') - 2xx'}{\operatorname{sen}\omega\,(t-t')}\right]. \quad (4)$$

La constante de normalización C podemos determinarla tomando en cuenta que $G(x,x_0,0) = \delta(x-x_0)$, lo que implica que $\int G(x,x_0,0)\,dx = 1$; se obtiene así:

$$C = \sqrt{-im\omega/2\pi\hbar}.$$

El resultado final es el propagador de Feynman para el oscilador armónico.[19]

Problemas

11. 1. Compruebe detalladamente que la ecuación (11.3) es solución de la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico.

11. 2. Calcule la constante de normalización de la función (11.3).

11. 3. Derive explícitamente las relaciones (11.16) y (11.17).

11. 4. Explique la razón por la que la dispersión del paquete inicial dado por la ecuación (11.3) es fija. En principio, podríamos partir de un paquete con dispersión inicial arbitraria, función de x; ¿cuál sería la diferencia con el caso estacionario anterior?

11. 5. Demuestre paso a paso que las desigualdades de Heisenberg implican que la energía mínima de un oscilador armónico es $E_{\text{mín}} = \hbar\omega/2$.

11. 6. Muestre que los estados estacionarios del oscilador armónico cumplen las siguientes relaciones:

$$E_n = m\omega^2\langle n|x^2|n\rangle; \qquad \langle n|\hat{T}|n\rangle = \langle n|\hat{V}|n\rangle = \tfrac{1}{2}E_n.$$

Analice estos resultados desde el punto de vista del teorema del virial.

11. 7. Demuestre que la variancia de $\hat{x}$ en el estado base del oscilador armónico es

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle = \langle\hat{x}^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

¿Por qué razón es esta misma la variancia del paquete estudiado en la sección 11.1?

11. 8. Calcule la variancia de $\hat{x}$ y de $\hat{p}$ para un oscilador armónico en el estado n; demuestre que

$$\langle(\Delta\hat{x})^2\rangle\langle(\Delta\hat{p})^2\rangle = \tfrac{1}{4}\hbar^2(2n+1)^2.$$

11. 9. Obtenga el paquete minimal estudiado en la sección 11.1 a partir del desarrollo general, ecuación (5.7), agregando la condición inicial:

$$\psi(x,0) = A\exp[-a(x-x_0)^2], \quad a = m\omega/2\hbar$$

(véase la ecuación (11.5)). Compare con los resultados de la sección 11.6.

11. 10. Resuelva el problema del oscilador armónico tridimensional en coordenadas cartesianas. Analice la degeneración para el caso isotrópico.

[19] En la sección 9.8 se obtiene este propagador con los métodos más comunes de la integral de trayectoria. El tema aquí analizado se ve con mayor detalle en el volumen de *Problemas y ejercicios.*

11. 11. Analice la fórmula para la potencia radiada por un oscilador clásico en la aproximación dipolar eléctrica. Compárela con el resultado cuántico y especifique qué diferencia cualitativa existe en la interpretación de estos resultados.

11. 12. Derive detalladamente las relaciones (11.40).

11. 13. Demuestre que si $\hat{H}$ es el hamiltoniano del oscilador armónico, se cumplen las ecuaciones (11.59):

$$[\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hbar\omega\hat{a}^\dagger, \qquad [\hat{H}, \hat{a}] = -\hbar\omega\hat{a}.$$

11. 14. Calcule los elementos de matriz x_{nm} y x^2_{nm} del oscilador armónico haciendo uso de la relación $x = \sqrt{\hbar/2m\omega}\,(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)$ y las ecuaciones (11.43).

11. 15. Demuestre que los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ del oscilador armónico tienen la siguiente representación matricial:

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}; \qquad \hat{a}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

11. 16. Construya las matrices $\hat{x}$ y $\hat{p}$ del oscilador armónico. Muestre que estos resultados están de acuerdo con los obtenidos directamente de las matrices $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$ en el problema anterior.

11. 17. Demuestre que

$$e^{\lambda\hat{a}}\hat{a}^\dagger e^{-\lambda\hat{a}} = \hat{a}^\dagger + \lambda, \qquad e^{\lambda\hat{a}^\dagger}\hat{a}e^{-\lambda\hat{a}^\dagger} = \hat{a} - \lambda,$$
$$e^{\lambda\hat{a}} f(\hat{a}, \hat{a}^\dagger) e^{-\lambda\hat{a}} = f(\hat{a}, \hat{a}^\dagger + \lambda), \qquad \text{etc.},$$

donde f representa una función que admite un desarrollo en serie de potencias de $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$.

11. 18. Determine los valores propios del hamiltoniano

$$\hat{H} = h_0\hat{a}^\dagger\hat{a} + h_1(\hat{a} + \hat{a}^\dagger).$$

Sugerencia: Introduzca una nueva pareja de operadores de creación y aniquilación que diagonalice $\hat{H}$.

11. 19. Obtenga explícitamente la solución normalizada, ecuación (11.69*a*), de la ecuación diferencial (11.67*a*) que determina los estados propios del operador de aniquilación.

11. 20. Considere un oscilador armónico de frecuencia ω en su estado base. En el tiempo $t = 0$, la frecuencia de oscilación es reducida bruscamente al valor $\omega' = \omega/k$, con $1 < k < \infty$. Calcule $\psi(x, t)$ para $t > 0$. Determine:

a) la probabilidad de que el sistema se encuentre en el eigenestado con energía E_n en el tiempo t;

b) El valor de n para el cual esta probabilidad alcanza su máximo.

Analice los resultados.

11. 21. Construya detalladamente el propagador de Feynman para el oscilador armónico.

11. 22. Calcule las frecuencias normales Ω_1 y Ω_2 del hamiltoniano dado por la ecuación (11.79).

11. 23. Utilice métodos similares a los usados en el problema ilustrativo 9.6 para mostrar que un oscilador armónico satisface las siguientes relaciones de conmutación y desigualdades de Heisenberg (todos los resultados son exactos para δt arbitraria):

$$[\hat{q}(t), \hat{p}(t+\delta t)] = i\hbar \cos\omega\delta t, \quad \text{etc.};$$
$$\Delta\hat{q}(t)\Delta\hat{p}(t+\delta t) \geq \tfrac{1}{2}\hbar|\cos\omega\delta t|,$$
$$\Delta\hat{q}(t)\Delta\hat{q}(t+\delta t) \geq \frac{\hbar}{2m\omega}|\operatorname{sen}\omega\delta t|,$$
$$\Delta\hat{p}(t)\Delta\hat{p}(t+\delta t) \geq \tfrac{1}{2}\hbar m\omega|\operatorname{sen}\omega\delta t|.$$

Problemas adicionales

11. 1. Demuestre que la paridad de los polinomios de Hermite $H_n(x)$ es $(-1)^n$.

11. 2. Pueden estudiarse las vibraciones de pequeña amplitud en moléculas diatómicas empleando como modelo para el potencial vibracional molecular el potencial del oscilador armónico, $V(x) = k_f x^2/2$, donde k_f es la constante de fuerza. Para una molécula diatómica típica, $k_f \simeq 1 \times 10^3$ J·m^{-2}.

a) Utilice este dato para estimar el valor de la energía vibracional de punto cero.
b) Estime el espaciamiento, en energía, entre dos estados sucesivos.

11. 3. Verifique que el propagador de Feynman para el oscilador armónico tiende al de partícula libre cuando $\omega \to 0$. ¿Por qué ocurre lo mismo para ω fija ($< \infty$) cuando $t - t' \to 0$?

11. 4. Demuestre que la inversa de la expresión

$$\psi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(i\alpha) \exp\left(\xi^2/2 - i\sqrt{2}\xi\alpha - \alpha^2/2\right) d\alpha$$

se puede escribir en la forma

$$f(\alpha)e^{-\alpha^2/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(\xi) \exp\left(-\xi^2/2 + i\sqrt{2}\xi\alpha\right) d\xi.$$

11. 5. Determine los valores propios de la energía que corresponden a la ecuación de Schrödinger unidimensional con el potencial

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, & x > 0; \\ +\infty, & x < 0. \end{cases}.$$

11. 6. Calcule la probabilidad de que las partículas se encuentren dentro de la zona clásicamente permitida para los estados propios del oscilador armónico y determine el valor de esta probabilidad para el estado base.

Observación: $\operatorname{erf}(1) = 0.8427\ldots$

11. 7. Dos partículas de masa m_1 y m_2 que se mueven sobre una recta interactúan con el potencial $V(x_1, x_2) = a(x_1 - x_2) + b(x_1 - x_2)^2$, $b > 0$. Determine las energías propias y las correspondientes funciones de onda.

11. 8. Calcule $\langle n \mid \hat{x}^4 \mid n \rangle$ para el oscilador armónico utilizando los operadores de creación y aniquilación.

11. 9. Demuestre que si $f(\hat{a}^\dagger)$ es un polinomio en $\hat{a}^\dagger$, entonces

$$\hat{a} f(\hat{a}^\dagger) |0\rangle = \frac{df(\hat{a}^\dagger)}{d\hat{a}^\dagger} |0\rangle , \qquad e^{\lambda a} f(\hat{a}^\dagger) |0\rangle = f(\hat{a}^\dagger + \lambda) |0\rangle .$$

11. 10. Demuestre que

$$e^{\alpha\hat{a}+\beta\hat{a}^\dagger} = e^{\alpha\hat{a}} e^{\beta\hat{a}^\dagger} e^{-\alpha\beta\hbar/2}.$$

11. 11. Un oscilador unidimensional se mueve en el campo eléctrico externo generado por el potencial $-e\mathcal{E}x(t)$.

a) Establezca las ecuaciones de movimiento para $\hat{x}(t)$ y $\hat{p}(t)$ y muestre que tienen precisamente la forma de las correspondientes ecuaciones clásicas.
b) Despeje $\hat{x}(t)$ y $\hat{p}(t)$ en función de $\hat{x}(0)$ y $\hat{p}(0)$.
c) Determine las relaciones de conmutación $[x(t_1), x(t_2)]$ para $t_1 - t_2$ arbitraria.

Este último resultado muestra que operadores que conmutan en tiempos iguales no necesariamente lo hacen en tiempos diferentes.
11. 12. Determine ψ_1 y ψ_2 para el oscilador armónico a partir de la expresión (11.44),

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(x).$$

11. 13. Determine detalladamente la función $G_0(t)$ que aparece en el problema ilustrativo 4; para ello, resuelva la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para el oscilador armónico.
11. 14. Calcule el producto escalar $\langle\beta|\alpha\rangle$ de dos estados coherentes del oscilador armónico, y muestre que tales estados no son ortogonales para $\alpha \neq \beta$. Esto se debe a que los estados coherentes son estados propios del operador de aniquilación, que no es ni hermitiano ni normal (es decir, no conmuta con su adjunto). Muestre que si se pone $|\alpha|^2 = E_{\text{clás}}/\hbar\omega$, etc., cuando $\hbar \to 0$ el traslapo tiende a cero.
11. 15. Un oscilador armónico lineal se encuentra en el tiempo $t = 0$ en un estado descrito por la función de onda normalizada

$$\psi(x, 0) = \tfrac{1}{\sqrt{5}}\psi_0 + \tfrac{1}{\sqrt{2}}\psi_2 + c_3\psi_3,$$

donde las ψ_n eigenfunciones del oscilador armónico.

a) Determine el valor del coeficiente c_3 suponiendo que es real y positivo.
b) Obtenga la función de onda para un tiempo $t > 0$ arbitrario.
c) ¿Cuál es el valor esperado de la energía en $t = 0$ y en $t > 0$?

11. 16. Un oscilador armónico de masa m, carga e y frecuencia ω se encuentra en su estado base en un campo eléctrico uniforme. En el tiempo $t = 0$, se desconecta de manera abrupta el campo eléctrico.

a) Usando las propiedades del propagador, encuentre una expresión cerrada y exacta para el estado del sistema en cualquier tiempo $t > 0$. Compare los resultados con los del correspondiente oscilador clásico.
b) Calcule la probabilidad de que el oscilador esté en su n-ésimo estado en el tiempo $t > 0$.

11. 17. Establezca el método de los operadores de creación y aniquilación para el oscilador armónico, a partir de la descripción del sistema en el espacio momental.
11. 18. Demuestre detalladamente la fórmula

$$e^{-\lambda\hat{g}}\hat{f}e^{\lambda\hat{g}} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-\lambda)^n}{n!}\hat{C}_n,$$

en donde $\hat{f}$ y $\hat{g}$,son dos observables y

$$\hat{C}_0 = \hat{f}, \quad \hat{C}_n = [\hat{g}, \hat{C}_{n-1}].$$

El caso más simple ocurre con $\hat{C}_1 = [\hat{g}, \hat{f}] \equiv c$, un número c. Demuestre que entonces $\hat{C}_2 = [\hat{g}, \hat{C}_1] = 0$, etc., y que

$$e^{-\lambda\hat{g}}\hat{f}e^{\lambda\hat{g}} = \hat{f} - \lambda[\hat{g}, \hat{f}] = \hat{f} - c\lambda,$$

o, con $e^{\lambda(\hat{f}+\hat{g})} = e^{\lambda\hat{g}}\hat{K}(\lambda)e^{\lambda\hat{f}}$, que

$$\frac{\partial\hat{K}}{\partial\lambda} = -c\lambda\hat{K} \quad \Rightarrow \quad \hat{K}(\lambda) = e^{-c\lambda^2/2},$$

en donde se ha introducido la condición inicial $\hat{K}(0) = 1$, y que de aquí se sigue la fórmula de Glauber

$$e^{\lambda(\hat{f}+\hat{g})} = e^{\lambda\hat{f}}e^{\lambda\hat{g}}e^{-(\lambda^2/2)[\hat{g},\hat{f}]},$$

que es un caso particular de la fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff.
11. 19. Obtenga las ecuaciones de evolución para $\langle\hat{x}\rangle$ y $\langle\hat{p}\rangle$ para sistemas con hamiltonianos

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\omega^2x^2 + \beta x + \mathcal{E}\right), \qquad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - \frac{A}{x^2}.$$

Resuelva las ecuaciones para el primer caso.

12. Introducción a la teoría del momento angular

12.1. Momento angular orbital

En este capítulo vamos a abordar la teoría cuántica del momento angular. En forma similar a como ocurre en la mecánica clásica, para muchos problemas multidimensionales la noción de momento angular resulta especialmente útil. Por ejemplo, en los problemas con potencial central la cantidad característica que se conserva es precisamente el momento angular (véase, por ejemplo, la sección 9.6). En la mecánica cuántica esta importancia se acentúa al menos por tres hechos: *a)* los problemas centrales son particularmente importantes (entre ellos se incluye el problema del átomo de hidrógeno); *b)* las partículas poseen un momento angular intrínseco característico (el llamado *espín*), y *c)* la física del momento angular incorpora fenómenos, como la *cuantización espacial,* que no tienen análogo clásico, pero que son fundamentales para entender el comportamiento de sistemas cuánticos aun tan simples como el más sencillo de los átomos. Por otra parte, como el momento angular queda descrito mediante un operador, el estudio de sus propiedades nos brinda la oportunidad de aprender a manejar elementos característicos del formalismo de la mecánica cuántica.

Vimos en la sección 9.6 que el operador de momento angular orbital $\hat{\mathbf{L}}$ se puede definir en mecánica cuántica precisamente como en la teoría clásica, ecuación (9.72):[1]

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}. \tag{12.1}$$

Nótese que $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{r}}$ (como sucede en la física clásica), por lo que no hay problema con el orden en que deben transcribirse los factores al pasar del caso clásico al cuántico. En coordenadas cartesianas, las componentes de $\hat{\mathbf{L}}$ son

$$\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} x_j \hat{p}_k = -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_j \frac{\partial}{\partial x_k} \tag{12.2}$$

(se sobreentiende la suma sobre índices repetidos; ε_{ijk} es el tensor totalmente antisimétrico de Levi-Civita). En coordenadas esféricas tenemos

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \left(\hat{\mathbf{a}}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{a}}_\theta \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \tag{12.3}$$

[1] Si no se ha leído la sección 9.6, considérese la ecuación (12.1) como definición.

De aquí se sigue que $\hat{\mathbf{L}}$ conmuta con las funciones de r y de $\partial/\partial r$, es decir, que

$$\left[\hat{\mathbf{L}}, f\left(r, \frac{\partial}{\partial r}\right)\right] = 0. \tag{12.4}$$

Para estudiar las propiedades de conmutación de $\hat{\mathbf{L}}$ con diferentes variables dinámicas partimos de las fórmulas (9.34), que reescribimos para coordenadas cartesianas en la forma (cuando por razones tipográficas sea conveniente y ello no cause confusión, se omitirá el acento circunflejo de los operadores):

$$[x_i, P(\hat{p})] = i\hbar\frac{\partial P}{\partial p_i}, \qquad [\hat{p}_i, Q(x)] = -i\hbar\frac{\partial Q}{\partial x_i}. \tag{12.5}$$

Esta pareja de expresiones será de mucha utilidad para nuestros propósitos presentes. De la primera de ellas se sigue que

$$[x_i\hat{p}_j, P(\hat{p})] = x_i\hat{p}_jP(\hat{p}) - P(\hat{p})x_i\hat{p}_j = (x_iP - Px_i)\hat{p}_j = i\hbar\frac{\partial P}{\partial p_i}\hat{p}_j.$$

Al intercambiar los índices i y j y restar ambas expresiones se obtiene

$$[\hat{L}_k, P(\hat{p})] = [x_i\hat{p}_j - x_j\hat{p}_i, P(\hat{p})] = i\hbar\left(\frac{\partial P}{\partial p_i}\hat{p}_j - \frac{\partial P}{\partial p_j}\hat{p}_i\right). \tag{12.6}$$

Análogamente, de la segunda de las ecuaciones (12.5) se sigue que

$$[x_i\hat{p}_j, Q(x)] = x_i\hat{p}_jQ(x) - x_iQ(x)\hat{p}_j = x_i[\hat{p}_j, Q(x)] = -i\hbar x_i\frac{\partial Q}{\partial x_j}$$

y que

$$[\hat{L}_k, Q(x)] = [x_i\hat{p}_j - x_j\hat{p}_i, Q(x)] = -i\hbar\left(x_i\frac{\partial Q}{\partial x_j} - x_j\frac{\partial Q}{\partial x_i}\right). \tag{12.7}$$

En las ecuaciones (12.6) y (12.7) los índices i, j, k están en orden cíclico. Como ejemplo simple de uso de estos resultados, calculamos los conmutadores $[\hat{L}_i, x_j]$ y $[\hat{L}_i, \hat{p}_j]$:[2]

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_x, x] &= -i\hbar\left(y\frac{\partial x}{\partial z} - z\frac{\partial x}{\partial y}\right) = 0,\\
[\hat{L}_x, y] &= -i\hbar\left(y\frac{\partial y}{\partial z} - z\frac{\partial y}{\partial y}\right) = i\hbar z,\\
[\hat{L}_x, z] &= -i\hbar\left(y\frac{\partial z}{\partial z} - z\frac{\partial z}{\partial y}\right) = -i\hbar y;
\end{aligned} \tag{12.8}$$

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_x] = -i\hbar\left(p_y\frac{\partial p_x}{\partial p_z} - p_z\frac{\partial p_x}{\partial p_y}\right) = 0,$$

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar\hat{p}_z, \qquad [\hat{L}_x, \hat{p}_z] = -i\hbar\hat{p}_y. \tag{12.9}$$

[2] Los resultados (12.8) y (12.9) son casos particulares de la ley $[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{A}_k$ derivada en la nota 16 del capítulo 9.

Ahora podemos obtener algunos conmutadores más interesantes. De (12.6) con $P(\hat{p}) = \hat{\mathbf{p}}^2/2m$ vemos que

$$\left[\hat{L}_x, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\right] = \frac{i\hbar}{2m}\left(\frac{\partial \hat{\mathbf{p}}^2}{\partial p_y}\hat{p}_z - \frac{\partial \hat{\mathbf{p}}^2}{\partial p_z}\hat{p}_y\right) = \frac{i\hbar}{m}\left(\hat{p}_y\hat{p}_z - \hat{p}_z\hat{p}_y\right) = 0,$$

o bien, en forma vectorial

$$\left[\hat{\mathbf{L}}, \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\right] = 0, \tag{12.10}$$

es decir, el operador de momento angular orbital de una partícula conmuta con el operador de energía cinética. A su vez, aplicando (12.7) a la energía potencial obtenemos

$$[\hat{L}_x, V(\mathbf{r})] = -i\hbar\left(y\frac{\partial V}{\partial z} - z\frac{\partial V}{\partial y}\right) = i\hbar(yF_z - zF_y),$$

en donde $F_i = -\partial V/\partial x_i$ es la fuerza externa. Como $yF_z - zF_y$ es la componente x del momento $\hat{\mathbf{M}}$ de la fuerza externa (o torque):

$$\hat{\mathbf{M}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{F}}, \tag{12.11}$$

podemos escribir el importante resultado anterior en la forma vectorial

$$[\hat{\mathbf{L}}, V(\mathbf{r})] = i\hbar\hat{\mathbf{M}}. \tag{12.12}$$

Sumando las ecuaciones (12.10) y (12.12) e introduciendo el hamiltoniano $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\mathbf{r})$, obtenemos

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = i\hbar\hat{\mathbf{M}}. \tag{12.13}$$

Este importante resultado muestra que si las fuerzas externas ejercen un torque sobre la partícula, $\hat{\mathbf{L}}$ no conmuta con el hamiltoniano y no es integral de movimiento. En cambio, para $\hat{\mathbf{M}} = 0$, $\hat{H}$ y $\hat{\mathbf{L}}$ conmutan y tienen eigenvectores comunes.[3] Al combinar la ecuación (12.13) con la ecuación de movimiento de Heisenberg (9.18) aplicada a $\hat{\mathbf{L}}$

$$i\hbar\dot{\hat{\mathbf{L}}} = [\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}], \tag{12.14}$$

(escribimos $\dot{\hat{\mathbf{L}}} = \dot{\hat{\mathbf{L}}}$), obtenemos la ley de evolución del momento angular

$$\frac{d\hat{\mathbf{L}}}{dt} = \hat{\mathbf{M}}. \tag{12.15}$$

Esta expresión tiene la misma forma que la correspondiente ley clásica y es la ecuación de Heisenberg para el momento angular orbital. Vemos que $\hat{\mathbf{M}}$ es la causa de la evolución de $\hat{\mathbf{L}}$ y que para fuerzas radiales o centrales (para las que $\hat{\mathbf{M}} = 0$) $\hat{\mathbf{L}}$ se conserva. En el caso en que actúan fuerzas no centrales de tal manera que $\langle\hat{\mathbf{M}}\rangle \neq 0$, podemos usar la ecuación (9.30) para determinar un tiempo característico de

[3] La razón de este resultado es que si $\hat{\mathbf{M}}$ es cero, cada uno de los términos que constituyen el hamiltoniano (energía cinética y potencial) es invariante respecto de las rotaciones del sistema de coordenadas y, por lo tanto, invariante respecto de su generador $\hat{\mathbf{L}}$, con el cual en consecuencia conmutan por separado.

evolución τ_L del momento angular $\hat{\mathbf{L}}$. Si $\langle \Delta L \rangle$ representa la desviación estándar de $\hat{\mathbf{L}}$ en el estado dado, tenemos

$$\tau_L = \frac{\langle \Delta L \rangle}{|\langle \mathbf{M} \rangle|}. \tag{12.16}$$

Muy importantes son los conmutadores de las componentes de $\hat{\mathbf{L}}$, que pasamos a determinar. Como $\hat{L}_i$ es una combinación lineal de componentes de $\mathbf{x}$ y de $\mathbf{p}$, resulta que las diversas componentes $\hat{L}_i$ no conmutan entre sí. En concreto, tenemos que

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{L}_x, z\hat{p}_x] - [\hat{L}_x, x\hat{p}_z] = [\hat{L}_x, z]\hat{p}_x - x[\hat{L}_x, \hat{p}_z] = -i\hbar y\hat{p}_x + i\hbar x\hat{p}_y = i\hbar L_z,$$

en donde hemos empleado (12.8) y (12.9). Queda, por lo tanto,

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \tag{12.17}$$

y sus permutaciones cíclicas,

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x, \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y. \tag{12.18}$$

Estos resultados pueden escribirse de manera formal y sucinta como

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}}. \tag{12.19}$$

(Nótese que el producto vectorial de un vector por sí mismo no es necesariamente nulo, si el vector es un operador.) En forma análoga puede calcularse el conmutador de $\hat{L}_i$ con el operador $\hat{\mathbf{L}}^2$, resultado que tiene un papel muy importante en la teoría. Si definimos, como es común, $\hat{\mathbf{L}}^2$ como la suma de los cuadrados de las componentes cartesianas de $\hat{\mathbf{L}}$,

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \tag{12.20}$$

tendremos que, por ejemplo,

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2, \hat{L}_z] = \hat{L}_x[\hat{L}_x, \hat{L}_z] + [\hat{L}_x, \hat{L}_z]\hat{L}_x + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y, \hat{L}_z]\hat{L}_y = 0.$$

Por simetría, concluimos que:[4]

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3. \tag{12.21}$$

Como $\hat{\mathbf{L}}^2$ conmuta con cada componente $\hat{L}_i$, podemos construir eigenestados simultáneos de $\hat{\mathbf{L}}^2$ y de cualquier $\hat{L}_i$; pero como, según las ecuaciones (12.17) y (12.18), las componentes $\hat{L}_i$ no conmutan entre sí, a lo más una de ellas puede ser fijada en un estado dado. Si tomamos, en forma meramente convencional, a $\hat{L}_z$ como la variable con valor bien definido, podemos construir el estado $|L\, L_z\rangle$, eigenestado simultáneo de los operadores $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{L}_z$, pero que en general no es eigenestado ni de $\hat{L}_x$ ni de $\hat{L}_y$. En efecto, de la desigualdad de Heisenberg, ecuación (8.70), aplicada a la ecuación (12.17), obtenemos

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \langle (\Delta \hat{L}_y)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4}\hbar^2 |\langle \hat{L}_z \rangle|^2, \tag{12.22}$$

[4] Al índice cartesiano le daremos indistintamente los valores 1, 2, 3 o x, y, z, según convenga. El resultado que se acaba de obtener era de esperarse, pues $\hat{\mathbf{L}}^2$ es un operador escalar, invariante frente a rotaciones del sistema de coordenadas.

que muestra que si $\langle \hat{L}_z \rangle \neq 0$, entonces las componentes $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ están necesariamente distribuidas. Sin embargo, si $\langle \hat{L}_z \rangle = 0$, todas las proyecciones de $\hat{\mathbf{L}}$ pueden estar bien definidas, con $\langle \hat{L}_x \rangle = \langle \hat{L}_y \rangle = \langle \hat{L}_z \rangle = 0$.

Es interesante ver con más cuidado este último caso particular. Cuando se cumple que

$$\langle \hat{\mathbf{L}} \rangle = 0 \tag{12.23}$$

o, lo que es equivalente (véase el problema 12.22),

$$\hat{\mathbf{L}} |\psi_0\rangle = 0, \tag{12.24}$$

donde $|\psi_0\rangle$ corresponde al eigenvalor cero de L_i, las tres componentes cartesianas de $\hat{\mathbf{L}}$ están bien definidas (los tres eigenvalores son 0). Si escribimos la correspondiente función de onda como $\psi_0(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | \psi_0 \rangle$, de (12.3) y (12.24) se sigue que debe cumplirse la ecuación diferencial

$$\left(\hat{\mathbf{a}}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\mathbf{a}}_\theta \frac{1}{\operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \psi_0 = 0, \tag{12.25}$$

cuya solución general es

$$\psi_0 = \psi(r), \tag{12.26}$$

en donde ψ es una función arbitraria. Luego, en este caso la función de onda no depende de las variables angulares, es decir, se trata de un estado con simetría esférica. Éstos son los llamados estados s y corresponden, como hemos visto, a un momento angular orbital cero. Para cualquier otro estado las variables $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ son dispersivas (suponiendo que $\hat{L}_z$ esté bien definida y sea $\neq 0$).

De las desigualdades de Heisenberg, ecuación (8.70), y las relaciones de conmutación (12.8) se sigue que, por ejemplo,

$$\langle (\Delta \hat{L}_z)^2 \rangle \langle (\Delta y)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2 \langle x \rangle^2, \tag{12.27}$$

$$\langle (\Delta \hat{L}_x)^2 \rangle \langle (\Delta y)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2 \langle z \rangle^2, \tag{12.28}$$

etc. De la primera expresión, vemos que para los eigenestados de $\hat{L}_z$, necesariamente $\langle x \rangle = 0$ y $\langle y \rangle = 0$ (la segunda de estas condiciones se sigue de la primera por simetría). De la segunda desigualdad vemos que en tal caso se tiene $\langle z \rangle \neq 0$, como es de esperarse para $\langle L_z \rangle \neq 0$. En otras palabras, hay rotación alrededor del eje Oz.

12.2. Eigenvalores y eigenfunciones del momento angular orbital

Para determinar las eigenfunciones $Y(\theta, \varphi)$ y los eigenvalores de los operadores de momento angular orbital, estableceremos las correspondientes ecuaciones diferenciales, lo que se puede hacer fácilmente en coordenadas esféricas. Como existen eigenfunciones simultáneas de $\hat{\mathbf{L}}^2$ y de una de sus componentes, que tomaremos como $\hat{L}_z$, las ecuaciones por resolver son

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\theta, \varphi) = \hbar^2 \lambda Y(\theta, \varphi), \tag{12.29}$$

$$\hat{L}_z Y(\theta, \varphi) = \hbar m Y(\theta, \varphi) \tag{12.30}$$

(con esta notación, los eigenvalores λ y m son adimensionales). Tomando el cuadrado de (12.3) obtenemos

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{L}}^2 &= -\hbar^2\left(\hat{\mathbf{a}}_\varphi\partial_\theta - \frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\varphi\right)^2 \\ &= -\hbar^2\left[\hat{\mathbf{a}}_\varphi\cdot\partial_\theta(\hat{\mathbf{a}}_\varphi\partial_\theta) - \hat{\mathbf{a}}_\varphi\cdot\partial_\theta\left(\frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\varphi\right)\right. \\ &\qquad \left. -\frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\cdot\partial_\varphi(\hat{\mathbf{a}}_\varphi\partial_\theta) + \frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\cdot\partial_\varphi\left(\frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\varphi\right)\right].\end{aligned} \tag{12.31}$$

De las expresiones de los vectores $\hat{\mathbf{a}}_r$, $\hat{\mathbf{a}}_\theta$ y $\hat{\mathbf{a}}_\varphi$ en términos de los vectores cartesianos $\hat{\mathbf{a}}_x$, $\hat{\mathbf{a}}_y$, $\hat{\mathbf{a}}_z$:

$$\hat{\mathbf{a}}_r = \hat{\mathbf{a}}_x\operatorname{sen}\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{a}}_y\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\varphi + \hat{\mathbf{a}}_z\cos\theta, \tag{12.32}$$

$$\hat{\mathbf{a}}_\theta = \hat{\mathbf{a}}_x\cos\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{a}}_y\cos\theta\operatorname{sen}\varphi - \hat{\mathbf{a}}_z\operatorname{sen}\theta, \tag{12.33}$$

$$\hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{a}}_x\operatorname{sen}\varphi + \hat{\mathbf{a}}_y\cos\varphi, \tag{12.34}$$

se sigue que

$$\begin{aligned}&\partial_\theta\hat{\mathbf{a}}_\varphi = 0, && \partial_\theta\hat{\mathbf{a}}_\theta = -\hat{\mathbf{a}}_r, \\ &\partial_\varphi\hat{\mathbf{a}}_\theta = \hat{\mathbf{a}}_\varphi\cos\theta, && \partial_\varphi\hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{a}}_r\operatorname{sen}\theta - \hat{\mathbf{a}}_\theta\cos\theta.\end{aligned} \tag{12.35}$$

Al insertar estos resultados en la ecuación (12.31) obtenemos

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\left[\partial_\theta^2 + \frac{\cos\theta}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\theta + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\partial_\varphi^2\right],$$

o, finalmente,

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\partial_\varphi^2 + \frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\theta(\operatorname{sen}\theta\partial_\theta)\right]. \tag{12.36}$$

Para construir el operador $\hat{L}_z$ basta proyectar la $\hat{\mathbf{L}}$ dada por la ecuación (12.3) en la dirección Oz,

$$\hat{L}_z = -i\hbar\hat{\mathbf{a}}_z\cdot\left(\hat{\mathbf{a}}_\varphi\partial_\theta - \frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{\operatorname{sen}\theta}\partial_\varphi\right).$$

Como de las ecuaciones (12.33) y (12.34) se sigue que

$$\hat{\mathbf{a}}_z\cdot\hat{\mathbf{a}}_\varphi = 0, \qquad \hat{\mathbf{a}}_z\cdot\hat{\mathbf{a}}_\theta = -\operatorname{sen}\theta, \tag{12.37}$$

se obtiene

$$\hat{L}_z = -i\hbar\partial_\varphi. \tag{12.38}$$

Al insertar (12.36) y (12.38), las ecuaciones de eigenvalores (12.29) y (12.30) toman la forma

$$\frac{\partial Y}{\partial\varphi} = imY, \tag{12.39}$$

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2} = -\lambda Y. \tag{12.40}$$

La solución de este sistema se simplifica resolviendo primero $\hat{L}_z$ en la ecuación (12.39). Su solución general es

$$Y(\theta,\varphi) = \Theta(\theta)e^{im\varphi}, \tag{12.41}$$

como puede verificarse por sustitución. Para que esta función sea univaluada, se requiere que su valor sea el mismo para φ y $\varphi + 2\pi$, por lo que debe cumplirse la condición $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$, es decir

$$e^{i2\pi m} = 1, \tag{12.42}$$

lo que exige que

$$|m| = 0, 1, 2, \ldots \tag{12.43}$$

Vemos que la condición de que la función de onda sea univaluada respecto del ángulo azimutal, es decir, invariante frente a una rotación de 2π, implica que los eigenvalores $\hbar m$ de $\hat{L}_z$ sean múltiplos *enteros,* positivos o negativos, de $\hbar : 0, \pm\hbar$, $\pm 2\hbar$, ... Como la dirección Oz es enteramente arbitraria, este resultado debe entenderse en el sentido de que la proyección del momento orbital en *cualquier* dirección está cuantizada, por lo que los eigenvalores del operador $\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{L}}$, donde $\mathbf{n}$ es un vector unidad en dirección arbitraria, son $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \ldots$. Éste es el fenómeno de *cuantización espacial,* quizá uno de los que más van contra la intuición en mecánica cuántica. Por razones históricas (ligadas a su significado en las aplicaciones), el número cuántico m recibe el nombre de *número cuántico magnético.*

Al sustituir (12.41) en la ecuación (12.40), obtenemos

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\Theta - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\Theta + \lambda\Theta = 0. \tag{12.44}$$

Ésta es la ecuación diferencial de Legendre, que tiene solución para todos los valores del parámetro λ. Sin embargo, en general tales soluciones son divergentes para algún valor de la variable θ dentro del intervalo $(0,\pi)$, por lo que no son físicamente admisibles. Como se muestra en el Apéndice Matemático A3, la ecuación (12.44) tiene soluciones regulares en $(0,\pi)$ para $m \geq 0$ si y sólo si:

$$\lambda = l(l+1), \quad l \geq |m|, \tag{12.45}$$

donde l un número entero, $l = 0, 1, 2, \ldots$. Vemos que también el momento angular orbital queda cuantizado y puede tomar sólo un conjunto de valores discretos. En este caso las soluciones de la ecuación (12.44) son las llamadas funciones asociadas de Legendre $\Theta(\theta) = P_l^m(x)$, $x = \cos\theta$ y

$$P_l^m(x) = \frac{l}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l. \tag{12.46}$$

Estas funciones son ortogonales respecto del índice l,

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(x)P_{l'}^m(x)\,dx = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}, \tag{12.47}$$

pero en general no son ortogonales respecto del índice m. Queda así establecido que las funciones propias simultáneas de $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{L}_z$ son los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta,\varphi) \sim P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}$ (véase la ecuación (12.52)).

Hemos obtenido un resultado sumamente importante de la teoría cuántica del momento angular: los eigenvalores de $\hat{\mathbf{L}}^2$ son $\hbar^2 l(l+1)$, con $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$. El significado de este resultado lo podemos entender como sigue. El máximo valor de la proyección de $\hat{\mathbf{L}}$ en cualquier dirección es $\hbar m_{\text{máx}} = \hbar l$, según se sigue de (12.45); de $|\langle\hat{\mathbf{L}}\rangle|_{\text{máx}} = \langle\hat{L}_z\rangle_{\text{máx}} = \hbar l$ se sigue que $\langle(\Delta\hat{\mathbf{L}})^2\rangle_{\text{mín}} = \langle\hat{\mathbf{L}}^2\rangle - (\langle\hat{\mathbf{L}}\rangle_{\text{máx}})^2 = \hbar^2 l(l+1) - \hbar^2 l^2 = \hbar^2 l$. En otras palabras, si $l \neq 0$ el momento angular *siempre* precede alrededor de algún eje. Es esta precesión inevitable la que hace que mientras la componente z queda bien definida, las componentes x y y cambian continuamente, aunque promediando a cero, como puede apreciarse en la figura 12.1. Para comprobar que esta interpretación es correcta, procedemos como sigue. De la ecuación (12.22) y de la figura, vemos que cuando $\langle L_z\rangle$ es máxima, las dispersiones en el plano xOy son mínimas, lo que nos permite escribir

$$\left[\langle(\Delta\hat{L}_x)^2\rangle\langle(\Delta\hat{L}_y)^2\rangle\right]_{\text{mín}} = \tfrac{1}{4}\hbar^2\langle\hat{L}_z\rangle^2_{\text{máx}} = \tfrac{1}{4}\hbar^4 l^2. \tag{12.48}$$

Como por simetría las dispersiones en x y y son iguales, se sigue que

$$\langle(\Delta\hat{L}_x)^2\rangle_{\text{mín}} = \langle\hat{L}_x^2\rangle_{\text{mín}} = \tfrac{1}{2}\hbar^2 l, \tag{12.49}$$

ya que $\langle\hat{L}_x\rangle = \langle\hat{L}_y\rangle = 0$; por lo tanto resulta que

$$\langle\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2\rangle_{\text{mín}} = \hbar^2 l. \tag{12.50}$$

En consecuencia,

$$\langle\hat{\mathbf{L}}^2\rangle = \langle\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2\rangle_{\text{mín}} + \langle\hat{L}_z^2\rangle_{\text{máx}} = \hbar^2 l + \hbar^2 l^2 = \hbar^2 l(l+1), \tag{12.51}$$

resultado que confirma que el término $\hbar^2 l$ en el eigenvalor $\hbar^2 l(l+1)$ de $\hat{\mathbf{L}}^2$ proviene de la precesión del momento orbital alrededor del eje de cuantización, es decir, de las dispersiones $\langle(\Delta\hat{L}_x)^2\rangle$ y $\langle(\Delta\hat{L}_y)^2\rangle$.[5]

Al hacer este análisis hemos supuesto que los promedios sobre el ensemble coinciden con los promedios sobre el tiempo, obtenidos al seguir a una sola partícula. Por ejemplo, en la figura 12.1 se ilustra el movimiento de *una* partícula y se ve que conforme describe su órbita, $\hat{L}_x$ toma diferentes valores, en tal forma que el promedio sobre una revolución completa (durante un periodo) es cero. Pero podemos interpretar el dibujo en forma diferente, considerando que se ilustra la situación que corresponde a una partícula en un momento dado y que, en el *mismo* momento, otras partículas del ensemble se encontrarían en las otras posibles posiciones de la órbita, de tal manera que la figura 12.1 muestra una instantánea de lo que pasa en el ensemble. En este caso el promedio de $\hat{L}_x$ sobre el ensemble es nulo. Si nos apegamos a este segundo punto de vista, toda la descripción anterior será consistente, pero deberemos reinterpretar la figura 12.1, entendiendo que coexiste un número infinito de vectores $\mathbf{L}$, distribuidos uniformemente sobre la circunferencia. Si preferimos la interpretación temporal, entonces debemos proponer que $\langle\hat{L}_x\rangle = \overline{L_x}^t$, en donde el promedio temporal se refiere a una partícula cualquiera del ensemble.[6]

[5] Aspectos complementarios a este tema pueden verse en el problema ilustrativo 12.5.

[6] Cuando estos dos promedios son iguales se dice que el sistema tiene propiedades ergódicas, como ya se ha mencionado.

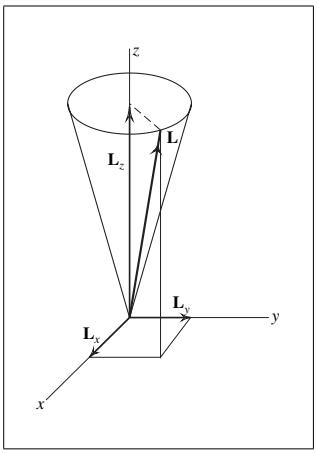

Figura 12.1. *Como hay precesión en torno al eje Oz, la componente L_z del momento angular se conserva, mientras que las componentes en el plano xOy oscilan periódicamente alrededor de cero.*

A los estados con $l = 0$ suele llamárselos estados s (de *sharp*), con $l = 1$, estados p (de *principal*), y así sucesivamente, correspondiendo al orden 0, 1, 2, 3, 4, ... las letras s, p, d, f, g, ... A partir de aquí, el orden es el alfabético; las letras d y f se refieren a *difusivo* y *fundamental,* respectivamente, pero en la actualidad no se les asigna mayor significado que el de ser producto de la tradición espectroscópica precuántica.

Hemos obtenido las eigenfunciones orbitales en la forma $Y \sim P_l^m e^{im\varphi}$, quedando sólo por determinar la constante de normalización. Con ayuda de la fórmula (12.47) no es difícil mostrar que las Y debidamente normalizadas sobre todo el ángulo sólido son

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}}(-)^m P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi} \tag{12.52}$$

para $m \geq 0$. Estas funciones son llamadas *armónicos esféricos;* su valor para $m < 0$ lo tomaremos como:[7]

$$Y_l^m = (-)^m Y_l^{-m*}. \tag{12.53}$$

Las Y_l^m forman un conjunto ortonormal, pues para $-l \leq m \leq l$ se tiene

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_l^{m*}(\theta,\varphi)Y_{l'}^{m'}(\theta,\varphi)\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta\,d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{12.54}$$

Los armónicos esféricos poseen paridad bien definida. Para determinarla, observamos con ayuda de la figura 12.2 que ante una reflexión de las coordenadas respecto del origen, los ángulos θ y φ cambian a

$$\theta \to \theta' = \pi - \theta; \qquad \varphi \to \varphi' = \varphi + \pi.$$

Por lo tanto, el factor $e^{im\varphi}$ se multiplica por $e^{i\pi m} = (-1)^m$. Para determinar el efecto de la reflexión sobre la función asociada de Legendre, utilizamos la definición (12.46), con

$$x = \cos\theta \to \cos(\pi - \theta) = -\cos\theta = -x,$$

[7] La definición de los armónicos esféricos para m negativa puede variar entre diferentes autores; la usada aquí es muy frecuente (se le utiliza, en particular, en el libro de Condon y Shortley).

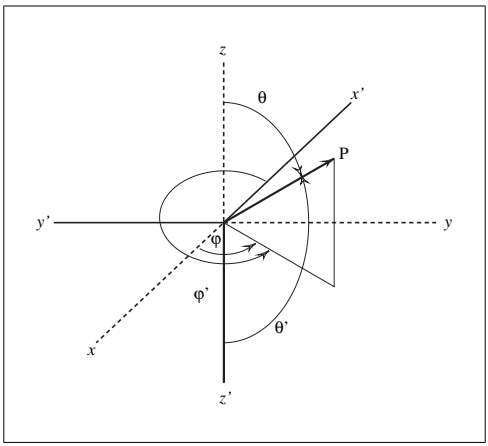

Figura 12.2. *Frente a una reflexión de las coordenadas respecto del origen, los ángulos zenital y azimutal cambian, en tal forma que* $\theta + \theta' = \pi$ *y* $\varphi' = \pi + \varphi$.

lo que da un factor $(-1)^{l+m}$; la función Y queda entonces afectada por el factor $(-1)^{l+2m} = (-1)^l$. Esto lo escribimos como

$$\hat{P}Y_l^m(\theta, \varphi) = (-)^l Y_l^m(\theta, \varphi), \tag{12.55a}$$

ecuación de eigenvalores que muestra explícitamente que la paridad de los armónicos esféricos es la del momento orbital l:

$$P = (-1)^l. \tag{12.55b}$$

12.3. Reducción del hamiltoniano para fuerzas centrales

Hemos visto que cuando la fuerza externa es central el operador $\hat{\mathbf{L}}^2$ conmuta con el hamiltoniano, por lo que existen eigenfunciones simultáneas de estos dos operadores. En esta sección construiremos estas funciones propias comunes (en los dos sentidos, comunes a ambos operadores y a todos los problemas centrales), funciones que son de gran importancia teórica.

En el sistema de coordenadas esféricas, el operador laplaciano es

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\,\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}^2\,\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \tag{12.56}$$

Usando la ecuación (12.36) podemos reescribir esta expresión en la forma

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\hat{\mathbf{L}}^2, \tag{12.57}$$

en donde hemos tomado en cuenta que $\hat{\mathbf{p}}^2 = -\hbar^2\nabla^2$. Esta expresión sugiere que escribamos

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{r^2}, \tag{12.58}$$

donde $\hat{p}_r$ representa el momento canónico conjugado a r, según veremos a continuación. Como:[8]

$$\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar r\frac{\partial}{\partial r},$$

utilizando (12.57) podemos escribir el cuadrado de $\hat{p}_r$ en la forma

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = -\frac{\hbar^2}{r^2}\left[\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right)\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + r\frac{\partial}{\partial r}\right] \tag{12.59}$$

o bien

$$\hat{p}_r^2 = \frac{1}{r^2}[(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}})^2 - i\hbar(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}})]. \tag{12.60}$$

De aquí se sigue que (véase el problema 12.6):

$$\hat{p}_r = \frac{1}{r}(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}} - i\hbar) = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right). \tag{12.61}$$

Éste es el momento canónico conjugado de la variable r (véase el problema 12.7).[9]

Sea ahora $V(r)$ un potencial central. Haciendo uso de la ecuación (12.58) podemos escribir el hamiltoniano en la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r). \tag{12.62}$$

El operador de momento orbital $\hat{\mathbf{L}}$ conmuta con este hamiltoniano, como se sigue de la ecuación (12.13) con $\mathbf{M} = 0$. Por lo tanto, existen eigenestados $|nlm\rangle$ simultáneos del hamiltoniano (con número cuántico principal n) de $\mathbf{L}^2$ (con número cuántico de momento angular orbital l) y de L_z (con número cuántico magnético m). Por otra parte, como toda la dependencia angular del hamiltoniano está contenida en el

[8] En ausencia de alguna restricción o condición adicional, podemos utilizar $\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}$ o $\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{r}}$ o cualquier combinación lineal apropiada de estos operadores. La condición adicional que conduce unívocamente a la ecuación (12.61) es la que se deriva del uso de la ecuación (12.57), es decir, del laplaciano en coordenadas esféricas (véase la siguiente nota).

[9] Encontramos aquí un ejemplo, a la vez interesante y simple, de cómo se da (o se determina) la correspondencia entre una variable clásica y su correspondiente expresión cuántica. El momento canónico conjugado del radio r en la mecánica clásica es

$$p_r = \frac{1}{r}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}.$$

Como en la teoría cuántica $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{r}}$ no conmutan, la combinación lineal

$$\hat{p}_r = \lambda\hat{\mathbf{p}}\cdot\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + (1-\lambda)\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r}\cdot\hat{\mathbf{p}},$$

con λ arbitraria, corresponde a la fórmula anterior. Es un ejercicio interesante demostrar que $\hat{p}_r$ es hermitiano sólo si se pone $\lambda = 1/2$, lo que da la combinación simétrica

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{p}}\cdot\frac{\hat{\mathbf{r}}}{r} + \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r}\cdot\hat{\mathbf{p}}\right).$$

Un poco de álgebra permite mostrar que esta expresión es equivalente a la dada en (12.61). Como se desea que los valores propios de $\hat{p}_r$ sean reales, el resultado final es único.

término proporcional a $\hat{\mathbf{L}}^2$, la función de onda $\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)(\equiv\langle r\theta\varphi|nlm\rangle$, es decir, la representación de coordenadas del vector $|nlm\rangle)$ se puede factorizar como el producto de una función radial $R_n(r)$ y la función angular $Y_l^m(\theta,\varphi)$. En efecto, si escribimos

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi) \tag{12.63}$$

y sustituimos en la ecuación de Schrödinger, tomando en cuenta que los armónicos esféricos son eigenfunciones de $\hat{\mathbf{L}}^2$, es decir que

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1)Y_l^m, \tag{12.64}$$

obtenemos

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi = \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(r)\right] R(r)Y_l^m &= \left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] R(r)Y_l^m \\ &= ER(r)Y_l^m.\end{aligned}$$

Por lo tanto, omitiendo el factor común Y_l^m, que ahora resulta irrelevante, la ecuación de Schrödinger se reduce a su parte puramente radial:

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] R(r) = ER(r). \tag{12.65}$$

Ésta es la *ecuación radial de Schrödinger,* que determina la función de onda radial $R(r)$. Tres observaciones son oportunas aquí. La primera es que esta separación de variables se aplica a todo problema central, por lo que los armónicos esféricos representan la función de onda angular de *todo* problema central. La segunda es que el potencial efectivo que aparece en la ecuación radial es la suma del potencial externo $V(r)$ y el término $\hbar^2 l(l+1)/2mr^2$, que representa una barrera (la llamada *barrera centrífuga*) que tiende a impedir el acercamiento ilimitado de las partículas al centro generador del potencial (al núcleo en un átomo, por ejemplo). Esta repulsión centrífuga se anula sólo cuando el momento angular es nulo. Finalmente, los eigenestados de $\hat{H}$ son degenerados respecto de m, pues los eigenvalores de la energía dependen en general de l, pero no de la proyección m, la que no interviene en la ecuación (12.65). Por ello podemos escribir $R(r)$ en la forma explícita $R_{nl}(r)$, como se hizo en la ecuación (12.63). En el próximo capítulo utilizaremos la ecuación radial (12.65) para resolver varios problemas importantes, entre ellos el del átomo de hidrógeno.

12.4. Representación matricial del momento angular

Hasta el momento nos hemos concretado a estudiar el momento angular asociado al movimiento orbital de las partículas. Sin embargo, es un hecho que las partículas elementales (electrón, protón, neutrón, etc.) poseen entre sus atributos intrínsecos, además de masa y carga, otras propiedades asociadas a números cuánticos, entre las que sobresale el espín o momento angular intrínseco.[10] El espín del electrón lo

[10] Hoy en día se conocen varios centenares de partículas elementales, cuyos espines varían desde cero hasta varias unidades $\hbar/2$.

estudiaremos con detenimiento más adelante; lo que nos importa aquí es que las partículas pueden poseer un momento angular propio que las caracteriza y que desempeña el papel de un número cuántico "interno". Por ejemplo, los electrones poseen espín $\hbar/2$, los fotones poseen espín $\hbar$, los nucleones (protón y neutrón) tienen espín $\hbar/2$, etc. Estos ejemplos muestran que el espín difiere del momento orbital, en cuanto que para este último sólo están permitidos múltiplos *enteros* de $\hbar$, mientras que el espín puede tener valores enteros (0 para el pión, 1 para el fotón, etc.), o *semienteros* de $\hbar$ ($^1/_2$ para electrón y nucleones, etc.; $^3/_2$ para las partículas Δ, etc.).[11] Luego la teoría que hemos desarrollado es demasiado particular, pues excluye de antemano tanto la posibilidad de un momento intrínseco (para describir el momento angular se emplearon expresiones diferenciales en términos de variables extrínsecas como la posición y el momento) como los valores semienteros del momento angular, y deberá ser generalizada adecuadamente para poder incluir el espín.

Tomando en cuenta lo anterior, el momento angular total $\hat{\mathbf{J}}$ (que llamaremos simplemente momento angular cuando no se preste a confusión) se define como la suma de las contribuciones orbital $\hat{\mathbf{L}}$ y espinorial $\hat{\mathbf{S}}$:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}. \tag{12.66}$$

Aunque la definición $\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ puede aplicarse sólo a la parte orbital de $\hat{\mathbf{J}}$ y las propiedades de conmutación de $\hat{L}_i$ con $\hat{L}_j$ y con $\hat{\mathbf{L}}^2$ se obtuvieron a partir de esta definición de $\hat{\mathbf{L}}$, podemos invertir el argumento y decir que las propiedades de conmutación (12.17), (12.18) y (12.21) se cumplen, *en particular,* si $\hat{\mathbf{L}}$ está dada por (12.1). Esto significaría que operadores de momento angular que cumplan las condiciones (12.17) o (12.21) no necesariamente tendrían que estar dados por $\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$, es decir, podrían ser más generales. En esta forma, llegamos a la idea de que si definimos los operadores de momento angular total mediante una generalización de las relaciones de conmutación para $\hat{\mathbf{L}}$, tendremos operadores más generales, que incluirán el momento orbital como caso particular. Por lo tanto, *definimos* el operador de momento angular como el operador vectorial cuyas componentes satisfacen las siguientes relaciones de conmutación (*cf.* las ecuaciones (12.17), (12.18) y (12.21)):

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k, \tag{12.67}$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_i] = 0. \tag{12.68}$$

Un eigenestado de $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z$ (que por (12.67) sabemos que *no* es eigenestado ni de $\hat{J}_x$ ni de $\hat{J}_y$) lo escribimos como $|jm\rangle$; a j lo llamamos momento angular (total) y a m, proyección z del momento angular. Las ecuaciones de eigenvalores las escribimos como

$$\hat{\mathbf{J}}^2|jm\rangle = \hbar^2\lambda|jm\rangle, \tag{12.69}$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle; \tag{12.70}$$

λ es un eigenvalor por determinar, que obviamente será función de j y que deberá reducirse a $l(l+1)$ cuando $\hat{J}$ se reduzca a $\hat{L}$ (es decir, cuando el espín sea nulo).

[11] Se acostumbra hablar de la magnitud del momento angular en unidades $\hbar = 1$; por ejemplo, el momento angular $\hbar l$ se lee como momento angular l.

Nuestro problema es determinar los posibles valores de j y m y construir los elementos de matriz $\langle j'm'|\hat{J}_i|jm\rangle$ de los operadores $\hat{J}_i$ de momento angular, es decir, construir una representación matricial de los operadores de momento angular en la base $|jm\rangle$. El cálculo que se hace a continuación puede considerarse como un excelente ejemplo (por simple e importante) de los métodos puramente matriciales de la mecánica cuántica, al estilo de los que se desarrollaron con el advenimiento de la mecánica matricial.

Como todo operador es diagonal en su propia representación (véase la ecuación (8.46)), las matrices $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z$ son diagonales en la representación $|jm\rangle$. Sus elementos de matriz los podemos calcular simplemente a partir de las ecuaciones (12.69) y (12.70),

$$\langle j'm'|\hat{\mathbf{J}}^2|jm\rangle = \hbar^2\lambda\langle j'm'|jm\rangle = \hbar^2\lambda\delta_{jj'}\delta_{mm'}, \tag{12.71}$$

$$\langle j'm'|\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m\langle j'm'|jm\rangle = \hbar m\delta_{jj'}\delta_{mm'}. \tag{12.72}$$

Resulta útil introducir los operadores de *ascenso* $\hat{J}_+$ y *descenso* $\hat{J}_-$ definidos como sigue:

$$\hat{J}_\pm \equiv \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y); \tag{12.73}$$

el nombre dado a estos operadores se justificará más adelante. Como $\hat{J}_i$ son hermitianos, a partir de la definición (12.73) se sigue que $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$ y $\hat{J}_-^\dagger = \hat{J}_+$. Aquí tenemos otro ejemplo de operadores de uso muy frecuente que no son hermitianos, sino uno es el adjunto del otro, como sucedió con los operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico. Usando (12.67) y (12.68) es posible demostrar las siguientes propiedades de conmutación (véase el problema 12.11)

$$\left[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_\pm\right] = 0, \tag{12.74}$$

$$\left[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm\right] = \hbar\hat{J}_\pm, \tag{12.75}$$

$$\left[\hat{J}_+, \hat{J}_-\right] = \hbar\hat{J}_z. \tag{12.76}$$

Además, se tiene que

$$\hat{J}_+\hat{J}_- = \tfrac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar)\right), \tag{12.77a}$$

$$\hat{J}_-\hat{J}_+ = \tfrac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z + \hbar)\right). \tag{12.77b}$$

De paso, notamos que estas dos ecuaciones pueden reescribirse en la siguiente forma, de uso muy frecuente,

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = 2\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z, \tag{12.78a}$$

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = 2\hat{J}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z. \tag{12.78b}$$

De la diferencia de estas dos expresiones se sigue (12.76) inmediatamente. De (12.69), (12.70) y (12.77a), se sigue que

$$\hat{J}_+\hat{J}_-|jm\rangle = \tfrac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z(\hat{J}_z - \hbar)\right)|jm\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar^2[\lambda - m(m-1)]|jm\rangle, \tag{12.79}$$

mientras que (12.77b) da

$$\hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar^2[\lambda - m(m+1)]|jm\rangle. \tag{12.80}$$

De esta última expresión se sigue que

$$\langle jm|\hat{J}_+^\dagger\hat{J}_+|jm\rangle = \langle jm|\hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar^2[\lambda - m(m+1)] \geq 0$$

(la desigualdad se sigue de la ecuación (8.63)), y de aquí obtenemos que

$$\lambda - m(m+1) \geq 0. \tag{12.81a}$$

Análogamente, de (12.79) se obtiene

$$\lambda - m(m-1) \geq 0. \tag{12.82}$$

Tomemos la primera de estas desigualdades. Reescribiéndola en la forma $\lambda \geq m(m+1)$ y sumando a ambos miembros $1/4$, obtenemos

$$\lambda + \tfrac{1}{4} \geq m^2 + m + \tfrac{1}{4} = \left(m + \tfrac{1}{2}\right)^2. \tag{12.81b}$$

Definimos ahora un número j mediante la fórmula

$$j + \tfrac{1}{2} = \sqrt{\lambda + \tfrac{1}{4}}. \tag{12.83}$$

Para investigar el significado de j, obtenemos λ de esta ecuación,

$$\lambda = \left(j + \tfrac{1}{2}\right)^2 - \tfrac{1}{4} = j(j+1), \tag{12.84}$$

expresión que es la generalización trivial de la ecuación (12.45) para el momento angular total j, por lo que identificamos el parámetro j en (12.83) con el número cuántico j y los eigenvalores de $\hat{\mathbf{J}}^2$ con $\hbar^2 j(j+1)$. Con la ayuda de (12.83) el resultado (12.81b) se transforma en

$$\left(j + \tfrac{1}{2}\right)^2 \geq \left(m + \tfrac{1}{2}\right)^2,$$

es decir:

$$j + \tfrac{1}{2} \geq |m + \tfrac{1}{2}|. \tag{12.85}$$

Si $m \geq -1/2$, entonces $j + 1/2 \geq m + 1/2$, es decir, $j \geq m$; si $m < -1/2$ obtenemos que $j + 1/2 \geq -m - 1/2$, es decir, que $m \geq -(j+1)$. Combinando ambos resultados queda

$$-j - 1 \leq m \leq j. \tag{12.86}$$

En forma enteramente análoga se puede analizar (12.82) para concluir que también debe cumplirse que

$$-j \leq m \leq j + 1. \tag{12.87}$$

Como las expresiones (12.86) y (12.87) deben satisfacerse simultáneamente, resulta

$$-j \leq m \leq j. \tag{12.88}$$

Nótese que igual que antes, $m_{\text{máx}} = j \leq \langle \hat{\mathbf{J}}^2 \rangle^{1/2}/\hbar = \sqrt{j(j+1)}$; más adelante estableceremos los valores que pueden tomar j y m. Luego, la idea de la precesión se debe extender a todo momento angular con $j \neq 0$.

Pasamos ahora a la construcción de los elementos de matriz $\hat{J}_x$ y $\hat{J}_y$. Como $\hat{J}_+$ conmuta con $\hat{\mathbf{J}}^2$, cualquier elemento de matriz de $[\hat{J}_+, \hat{\mathbf{J}}^2]$ es nulo, es decir

$$\langle j'm'|\hat{\mathbf{J}}^2 J_+ - \hat{J}_+ \hat{\mathbf{J}}^2 |jm\rangle = \hbar^2(\lambda' - \lambda)\langle j'm'|\hat{J}_+|jm\rangle = 0,$$

en donde $\lambda = j(j+1)$, $\lambda' = j'(j'+1)$. Un resultado análogo se obtiene para $\hat{J}_-$ tomando la adjunta de la expresión anterior. Concluimos que si $j \neq j'$, los elementos de matriz de $\hat{J}_+$ y $\hat{J}_-$ son nulos. A partir de (12.73) y (12.70) podemos escribir de manera sintética

$$\langle j'm'|\hat{J}_s|jm\rangle \sim \delta_{jj'}, \quad \text{para } s = x, y, z, +, -, \tag{12.89}$$

resultado que dice que *todos* los elementos de matriz de $\hat{J}_s$ entre estados que corresponden a diferentes valores del momento angular j son nulos. Como lo mismo sucede con la matriz $\hat{\mathbf{J}}^2$, vemos que el espacio de Hilbert del momento angular se divide en subespacios ortogonales invariantes frente a las rotaciones, cada uno de los cuales tienen un valor bien definido de j.[12] Por lo tanto, en lo sucesivo tomaremos sólo elementos de matriz entre estados con la misma j, aunque las proyecciones m y m' puedan ser diferentes.

Con ayuda del conmutador entre $\hat{J}_z$ y $\hat{J}_+$, ecuación (12.75), escribimos ahora

$$\hbar\langle jm'|\hat{J}_+|jm\rangle = \langle jm'|\hat{J}_z\hat{J}_+ - \hat{J}_+\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar(m'-m)\langle jm'|\hat{J}_+|jm\rangle,$$

es decir, pasando todo al miembro derecho,

$$(m' - m - 1)\langle jm'|\hat{J}_+|jm\rangle = 0.$$

La solución general de esta ecuación es

$$\langle jm'|\hat{J}_+|jm\rangle = \hbar C_{jm}\delta_{m',m+1}, \tag{12.90a}$$

en donde el coeficiente C_{jm} aún está por determinarse. Tomando la adjunta de esta expresión obtenemos

$$\langle jm|\hat{J}_-|jm'\rangle = \hbar C^*_{jm}\delta_{m',m-1}, \tag{12.90b}$$

o bien, intercambiando los índices m y m',

$$\langle jm'|\hat{J}_-|jm\rangle = \hbar C^*_{jm-1}\delta_{m'+1,m}. \tag{12.90c}$$

Para determinar C_{jm} regresamos al elemento de matriz de $\hat{J}_-\hat{J}_+$, que obtenemos a partir de (12.80), con λ dada por (12.84). Al insertar un desarrollo de la unidad en términos de los proyectores $|j'm'\rangle\langle j'm'|$ y tomar en cuenta que todos los elementos

[12] El que los subespacios de j dada sean invariantes frente a las rotaciones significa que al realizar una rotación no se mezclan los elementos de matriz de diferentes valores de j, o bien que sólo los vectores que pertenecen a uno de estos subespacios se mezclan entre sí. Esta noción se aclarará en la sección 12.9 (véase, por ejemplo, la ecuación (12.145)).

de matriz de $\hat{J}_i$ entre estados de diferentes j son nulos, obtenemos (usando (12.90 a y b)):

$$\begin{aligned}\langle jm|\hat{J}_-\hat{J}_+|jm\rangle &= \tfrac{1}{2}\hbar^2[j(j+1)-m(m+1)]\\ &= \sum_{j'm'}\langle jm|\hat{J}_-|j'm'\rangle\langle j'm'|\hat{J}_+|jm\rangle\\ &= \sum_{m'}\langle jm|\hat{J}_-|jm'\rangle\langle jm'|\hat{J}_+|jm\rangle\\ &= \hbar^2\sum_{m'}C^*_{jm}\delta_{m',m+1}C_{jm}\delta_{m',m+1} = \hbar^2|C_{jm}|^2,\end{aligned}$$

es decir:

$$\begin{aligned}|C_{jm}|^2 = \tfrac{1}{2}[j(j+1)-m(m+1)] &= \tfrac{1}{2}[j(j+1)+jm-m(m+1)-mj]\\ &= \tfrac{1}{2}(j+m+1)(j-m).\end{aligned} \tag{12.91}$$

La fase no queda terminada por las relaciones anteriores, por lo que se selecciona arbitrariamente; la convención más frecuente, que adoptaremos aquí, es tomar C_{jm} real y positiva, es decir,

$$C_{jm} = \sqrt{\tfrac{1}{2}(j+m+1)(j-m)}. \tag{12.92}$$

Al sustituir este valor en (12.90a) y (12.90c) quedan totalmente especificados los elementos de matriz de los operadores $\hat{J}_+$ y $\hat{J}_-$,

$$\langle j,m+1|\hat{J}_+|j,m\rangle = \hbar\sqrt{\tfrac{1}{2}(j+m+1)(j-m)}, = \hbar\sqrt{\tfrac{1}{2}\left[(j+1)j-(m+1)m\right]}, \tag{12.93a}$$

$$\langle j,m-1|\hat{J}_-|j,m\rangle = \hbar\sqrt{\tfrac{1}{2}(j+m)(j-m+1)}, = \hbar\sqrt{\tfrac{1}{2}\left[(j+1)j-(m-1)m\right]}. \tag{12.93b}$$

Todos los elementos de matriz de estos operadores que no están comprendidos en estas fórmulas son nulos. De (12.93) y las definiciones de $\hat{J}_+$ y $\hat{J}_-$, ecuación (12.73), se obtienen de inmediato los elementos de matriz significativos de $\hat{J}_x$ y $\hat{J}_y$. Reuniendo resultados queda

$$\langle j,m\pm1|\hat{J}_x|j,m\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}, \tag{12.94}$$

$$\langle j,m\pm1|\hat{J}_y|j,m\rangle = \mp i\tfrac{1}{2}\hbar\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}, \tag{12.95}$$

$$\langle jm'|\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m\delta_{mm'}, \tag{12.96}$$

$$\langle jm'|\hat{\mathbf{J}}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)\delta_{mm'}. \tag{12.97}$$

Todos los elementos de matriz no incluidos en estas expresiones son nulos. Con esto hemos logrado construir una representación matricial de los operadores de momento angular.

Ahora vamos a demostrar que $\hat{J}_\pm$ son operadores de ascenso y descenso que actúan sobre m en cada subespacio de j fija y a determinar los valores posibles de

j y de m, que es lo único que falta por determinar. Para lo primero expresamos el efecto de $\hat{J}_+$ sobre el estado $|jm\rangle$ en la forma general

$$\hat{J}_+|jm\rangle = \sum_{m'} B_{jm'}|jm'\rangle.$$

De aquí y de (12.90a) se sigue que

$$\langle jm''|\hat{J}_+|jm\rangle = \sum_{m'} B_{jm'}\delta_{m'm''} = B_{jm''} = \hbar C_{jm}\delta_{m'',m+1}.$$

Al sustituir en la expresión anterior el valor de los coeficientes $B_{jm'}$ recién obtenido queda

$$\hat{J}_+|jm\rangle = \sum_{m'} \hbar C_{jm}\delta_{m',m+1}|jm'\rangle, \qquad \hat{J}_+|jm\rangle = \hbar C_{jm}|j,m+1\rangle. \tag{12.98}$$

Vemos que, en efecto, el operador $\hat{J}_+$ eleva en la unidad el valor de la proyección m del momento angular. En forma enteramente análoga se demuestra que $\hat{J}_-$ es un operador de descenso de m:[13]

$$\hat{J}_-|jm\rangle = \hbar C_{j,m-1}|j,m-1\rangle. \tag{12.99}$$

Esto significa, por ejemplo, que los estados con diferente m podemos generarlos a partir del estado de menor m (que es $-j$) por aplicación reiterada del operador de ascenso. Puesto que cada aplicación de $\hat{J}_+$ eleva el valor de m en la unidad, m puede variar sólo en pasos de la unidad, tomando los valores $-j$, $-j+1$, $-j+2$, …, $j-1$, j. El número de pasos necesarios para cubrir todos los posibles valores de m, desde $m=-j$ hasta $m=j$, es $2j$ y se tiene que

$$\begin{aligned}
&\hat{J}_+|j,-j\rangle = \hbar C_{j,-j}|j,-j+1\rangle,\\
&\left(\hat{J}_+\right)^2|j,-j\rangle = \hbar^2 C_{j,-j}C_{j,-j+1}|j,-j+2\rangle,\\
&\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\left(\hat{J}_+\right)^{2j}|j,-j\rangle = \hbar^{2j} C_{j,-j}C_{j,-j+1}\ldots C_{j,j}|jj\rangle.
\end{aligned}$$

Como el número de pasos dados es entero, $2j$ es un número entero; en otras palabras, j puede tomar valores enteros 0, 1, 2, … o semienteros $1/2$, $3/2$, …. Comprobamos así que la teoría cubre todos los casos de interés, y permite acomodar tanto el momento orbital entero como el espinorial entero o semientero. Con esto hemos determinado totalmente los operadores de momento angular y sus eigenvalores.

En cada caso, la matriz que representa al operador $\hat{\mathbf{J}}$ debe permitir representar los $2j+1$ posibles valores de m desde $-j$ hasta $+j$ en pasos de la unidad; por lo tanto, se trata de una matriz cuadrada con $2j+1$ hileras y $2j+1$ columnas. En cada subespacio de j dada se tienen $2j+1$ vectores base $|j,-j\rangle$, $|j,-j+1\rangle$, …,

[13] Cuando la notación C_{jm} pueda dar lugar a confusiones se escribirá $C_{j,m}$.

$|j, j-1\rangle$, $|j, j\rangle$ los que, usando los resultados de la sección 8.3, pueden seleccionarse como

$$|j,j\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad |j,j-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}; \quad |j,j-2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad \text{etc.} \quad (12.100)$$

Las matrices $\hat{J}_z$ y $\hat{\mathbf{J}}^2$ toman entonces la forma diagonal

$$\hat{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} j & 0 & 0 & \dots \\ 0 & j-1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & -j \end{pmatrix}, \qquad \hat{\mathbf{J}}^2 = \hbar^2 j(j+1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (12.101)$$

mientras que las matrices que representan a $\hat{J}_x$ y $\hat{J}_y$ tendrán sus elementos no nulos desplazados en una unidad hacia ambos lados de la diagonal principal. Si denotamos esquemáticamente los elementos no nulos con C_s, la estructura de $\hat{J}_x$, por ejemplo, será

$$\hat{J}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & C_a & 0 & 0 & \dots \\ C_a & 0 & C_b & 0 & \dots \\ 0 & C_b & 0 & C_c & \dots \\ 0 & 0 & C_c & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (12.102)$$

y algo análogo para $\hat{J}_y$, pero con elementos imaginarios (véase el problema 12.21).

En la sección 13.9 se estudiará el tema de los operadores de ascenso y descenso desde una perspectiva más general.

12.5. Momento angular 1/2. Las matrices de Pauli

Usaremos los resultados anteriores para construir los operadores de momento angular para espín 1/2; puesto que éste es el caso del electrón, los resultados que obtengamos aquí serán básicos para el estudio de problemas en que el espín del electrón desempeña un papel importante.

Como por el momento nos interesa sólo el espín 1/2, tomamos $l = 0$, por lo que $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}}$, con $j = 1/2$. La proyección m puede tomar en este caso los valores $m = -j = -1/2$ y $m = j = 1/2$, por lo que el espacio espinorial es bidimensional. Los vectores base de este espacio los hemos escrito en la sección 8.4 en la forma:

$$|+\rangle \equiv |\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}\rangle \to \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \qquad |-\rangle \equiv |\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}\rangle \to \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (12.103)$$

El estado general de un ensemble de electrones consiste en una superposición de estados con espín hacia arriba $|+\rangle$ y hacia abajo $|-\rangle$, por lo que si las amplitudes de éstos las denotamos como ψ_+ y ψ_-, respectivamente, debemos escribir en general

$$|\psi\rangle = \psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}\psi_+ + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}\psi_- = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \quad (12.104)$$

Vemos que la función de onda de un electrón (o de cualquier partícula con espín $1/2$) posee dos componentes; a esta cantidad se le llama *espinor* (de dos componentes). Cada una de las componentes de un espinor corresponde a una de las posibles proyecciones del espín en el espacio de espines.

Si tomamos otro espinor $|\varphi\rangle$ con componentes φ_+ y φ_-, podemos construir el producto escalar

$$\langle\varphi|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \varphi_+^* & \varphi_-^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \varphi_+^*\psi_+ + \varphi_-^*\psi_-. \tag{12.105}$$

En particular, tomando $\psi = \varphi$ obtenemos

$$\langle\psi|\psi\rangle = |\psi_+|^2 + |\psi_-|^2 = \rho_+ + \rho_-. \tag{12.106}$$

Si tomamos las componentes $\psi_\pm$ en la representación de coordenadas, por ejemplo, este resultado muestra que la densidad de partículas en el espacio de configuración está dada por la suma de las densidades que corresponden a los espines hacia arriba y hacia abajo, sin que exista en este caso un término de interferencia entre los estados. Nótese que $\langle\psi|\psi\rangle$ es un escalar en el espacio de espín, pero *no* es necesariamente el cuadrado de la norma, sino la densidad asociada a ψ, puesto que los vectores de esta sección se refieren *exclusivamente* al espacio de espín y sus coeficientes son funciones de onda en otros espacios, como $\psi_\pm = \psi_\pm(\mathbf{x}, t)$, por ejemplo.

Pasamos ahora a construir las matrices de espín $1/2$. De acuerdo con las ecuaciones (12.101) y (12.102), las matrices S_x, S_y y S_z tienen la forma

$$S_x = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & C_1 \\ C_1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_y = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & iC_2 \\ -iC_2 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_z = \hbar\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Los coeficientes C_1, C_2 los calculamos con la ayuda de las ecuaciones (12.94) y (12.95). Por ejemplo si C_1 corresponde a $m = -1/2$ (signo superior en la ecuación (12.94)) se obtiene

$$C_1 = \sqrt{\left(\tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\right)\left(\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} + 1\right)} = 1,$$

etc. Completando los cálculos queda (*cf.* el problema 12.14):

$$S_x = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_y = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_z = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.107}$$

Estos resultados suelen escribirse en términos de las tres *matrices de Pauli* $\hat{\sigma}_i$ presentadas en la sección 8.4:

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.108}$$

Con esta selección queda

$$\hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}, \tag{12.109}$$

en donde $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ es el vector con componentes $\hat{\sigma}_i$. Las tres matrices de Pauli junto con la matriz identidad 2×2 forman un conjunto completo de operadores linealmente independientes del espacio de Hilbert bidimensional, como se mostró en la sección 8.4,

y cualquier operador en este espacio puede escribirse como una combinación lineal de ellos. Usando (12.108) y (12.109) en combinación con las reglas de conmutación fundamentales de los operadores de momento angular (12.67) se obtienen las reglas de conmutación de las matrices de Pauli:

$$[\hat{\sigma}_i, \hat{\sigma}_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k. \tag{12.110a}$$

Además, a partir de las definiciones (12.108) se verifica de inmediato que el cuadrado de *cada* matriz de Pauli es la unidad:

$$\hat{\sigma}_i^2 = \mathbb{I}. \tag{12.110b}$$

Estas dos ecuaciones se pueden resumir en la siguiente propiedad, que es *específica* de las matrices de Pauli (*cf.* los problemas 12.15 y 12.16)

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \mathbb{I}\delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k. \tag{12.110c}$$

Los operadores de ascenso y descenso para espín $1/2$ son

$$\hat{\sigma}_+ = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\sigma}_1 + i\hat{\sigma}_2) = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{\sigma}_- = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \tag{12.110d}$$

mientras que los operadores de proyección son

$$\hat{P}^+ = |+\rangle\langle+| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \hat{P}^- = |-\rangle\langle-| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{12.110e}$$

Para adquirir mayor familiaridad con esta representación es conveniente ver algunos ejemplos. Tenemos que

$$\hat{S}_z|+\rangle = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar|+\rangle,$$

que muestra que, en efecto, el eigenvalor de S_z en el estado $|+\rangle$ es $+1/2$. A su vez, para el operador de ascenso se obtiene

$$\hat{\sigma}_+|+\rangle = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0,$$

que dice que la máxima proyección de $\hat{\mathbf{S}}$ es $1/2$, pero

$$\hat{\sigma}_+|-\rangle = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \sqrt{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \sqrt{2}|+\rangle,$$

etc. Finalmente para el proyector $\hat{P}^+$ se obtiene

$$\hat{P}^+\left[\psi_+|+\rangle + \psi_-|-\rangle\right] = \psi_+|+\rangle, \quad \text{etc.}$$

Como referencia, a continuación se incluyen las matrices de momento angular para el caso $j = 1$ (véase el problema 12.19):

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \qquad J_z = \hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.111}$$

En la representación de coordenadas las tres componentes angulares de la función de onda para $l = 1$ son los armónicos esféricos Y_1^1, Y_1^0 y Y_1^{-1}, ecuaciones A.44 del Apéndice Matemático.

12.6. Adición de dos momentos angulares

Existen sistemas cuánticos cuyas componentes pueden separarse y dejar de interactuar en un momento dado. Por ejemplo, un electrón atómico puede ser extraído por un fotón, o bien un núcleo puede desintegrarse en varias partes, etc. Los elementos en que se divide el sistema no necesariamente tienen existencia propia antes del decaimiento, sino que pueden generarse durante el proceso mismo que produce la desintegración; por ejemplo, esto sucede cuando en presencia de un campo externo un fotón da lugar al nacimiento de un par electrón-positrón. Aquí queremos estudiar el caso cuando puede considerarse el sistema cuántico como efectivamente constituido por partes, cada una de las cuales puede poseer un momento angular bien definido. Un ejemplo sería un átomo constituido por electrones y el núcleo. En estos casos, nos preguntamos por los posibles valores del momento angular del sistema completo. Está claro que podemos plantear el mismo problema, pero visto desde el otro lado: dado el estado de momento angular del sistema completo, podemos preguntarnos sobre los posibles estados de momento angular de sus partes constitutivas. Por las complejidades matemáticas del problema nos restringiremos al caso de sólo dos partes; en la literatura pueden encontrarse análisis sobre tres o más elementos.

Desde el punto de vista físico, el problema es interesante por más de una razón. Para obtener una idea cualitativa de la situación, observamos que los resultados de la sección anterior son generales, es decir se aplican a cualquier sistema cuántico, sea simple o complejo. Esto significa, en particular, que los momentos angulares tanto de las partes como del todo están restringidos a ser enteros o semienteros. Luego, al acoplar dos momentos angulares arbitrarios, sólo se podrán producir ciertos resultados: $\hat{\mathbf{J}}_1+\hat{\mathbf{J}}_2=\hat{\mathbf{J}}$ da siempre entero o semientero. Éste resultado apunta hacia la existencia de fenómenos de "interacción" poderosos entre los diversos momentos angulares de un sistema, de tal forma que los eigenestados que emergen finalmente como producto de todas las interacciones cumplen con leyes tan singulares como la de la cuantización espacial de los momentos angulares (totales o parciales). Por ejemplo, veremos más adelante que dos electrones en un estado estacionario de un sistema atómico se acoplan en tal forma que el espín total es sólo 0 o 1.[14]

Distinguiremos los operadores de momento angular de los subsistemas con los índices 1 y 2, mientras que los que se refieren al sistema compuesto (que llamaremos sistema, simplemente) no llevarán índice, salvo el que identifique la componente cartesiana de que se trate. Como los operadores de momento angular de cada partícula operan sobre variables diferentes —es decir, actúan en espacios diferentes—, proponemos que conmutan entre sí,

$$[\hat{J}_{1k},\hat{J}_{2l}]=0,\quad (k,l=1,2,3,+,-). \tag{12.112}$$

Por lo demás, las propiedades de conmutación de $\hat{J}_{1i}$ y $\hat{J}_{2i}$ son las usuales, ecuaciones (12.67) y (12.68). Consideraremos que cada subsistema se encuentra en un eigenestado de momento angular, con momento angular y proyección sobre el

[14] Desde el punto de vista matemático, el problema del acoplamiento de dos momentos angulares J_1 y J_2 corresponde a la construcción del espacio de Hilbert producto $\mathcal{H}_{J_1}\otimes\mathcal{H}_{J_2}$ y su descomposición en subespacios invariantes ante rotaciones (véanse las ecuaciones (10.2*a* y *b*) y la sección 12.9).

eje Oz definidos, con valores (j_1, m_1) y (j_2, m_2), respectivamente. Por lo tanto, se tiene que

$$\hat{\mathbf{J}}_i^2 |j_i m_i\rangle = \hbar^2 j_i(j_i+1)|j_i m_i\rangle, \quad i = 1, 2. \tag{12.113}$$

Definimos el operador de momento angular del sistema como

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2, \tag{12.114}$$

con proyección sobre el eje Oz dada por

$$\hat{J}_z = \hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}. \tag{12.115}$$

El cuadrado del momento angular resulta

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{J}}_1^2 + \hat{\mathbf{J}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2. \tag{12.116}$$

Como $\hat{J}_z$ conmuta con $\hat{\mathbf{J}}_1^2$ y con $\hat{\mathbf{J}}_2^2$ debido a (12.112), existen eigenfunciones simultáneas de los cuatro operadores $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}_1^2$, $\hat{\mathbf{J}}_2^2$, $\hat{J}_z$. Para construirlas procedemos como sigue. Llamamos $|j_1 j_2 j m\rangle$ al vector de estado con números cuánticos j_1, j_2, j y m que corresponden a valores bien definidos de $\hat{\mathbf{J}}_1^2$, $\hat{\mathbf{J}}_2^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z$, respectivamente. Podemos escribir entonces, introduciendo un desarrollo en términos de la base $|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$ para j_1 y j_2 dados (recuérdese que $|j_1 m_1\rangle$ y $|j_2 m_2\rangle$ son vectores independientes, definidos en espacios diferentes),

$$\begin{aligned} |j_1 j_2 j m\rangle &= \sum_{m_1 m_2} |j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle\langle j_1 m_1|\langle j_2 m_2|j_1 j_2 j m\rangle \\ &= \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle, \end{aligned} \tag{12.117}$$

en donde los coeficientes del desarrollo

$$(j_1 j_2 m_1 m_2|jm) = (\langle j_1 m_1| \langle j_2 m_2|) \, | j_1 j_2 j m\rangle \tag{12.118}$$

se llaman coeficientes de Clebsch-Gordan (C-G en lo sucesivo).[15] Estos coeficientes son los elementos de una matriz unitaria que porta de la representación en que el momento angular y su componente z de los subsistemas están fijadas, a otra en la que tanto j como su proyección m del sistema compuesto están dadas. Debido a la condición (12.115), la suma sobre m_1 y m_2 en la expresión anterior debe realizarse sólo sobre los valores que satisfacen la condición

$$m = m_1 + m_2. \tag{12.119}$$

[15] A estos coeficientes se les denota en forma diversa en la literatura; en ocasiones también se modifican ligeramente las definiciones y, más frecuentemente, las convenciones respecto de sus fases arbitrarias. También se les llama coeficientes de Wigner o simplemente coeficientes de adición vectorial. Es frecuente el uso de coeficientes proporcionales a los C-G, pero que son más simétricos, llamados *símbolos 3-j* y definidos como

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m_3}}{(2j_3+1)^{1/2}} (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3, -m_3).$$

En este volumen no los vamos a emplear.

De la mayor importancia es investigar qué valores de j pueden realizarse con valores dados de j_1 y j_2. Para ello, notemos primero que la máxima m posible es

$$m_{\text{máx}} = (m_1 + m_2)_{\text{máx}} = j_1 + j_2. \tag{12.120}$$

Éste valor se realiza sólo con el estado $|j_1, j_1\rangle|j_2, j_2\rangle$ y corresponde a $j = j_1 + j_2$, con $m = j$. Por lo tanto, un primer valor posible es $j = j_1 + j_2$. Analizamos ahora el siguiente valor de m, que es

$$m_{\text{máx}} - 1 = j_1 + j_2 - 1,$$

y que puede obtenerse con los estados $|j_1,\, j_1 - 1\rangle|j_2, j_2\rangle$ y $|j_1, j_1\rangle|j_2,\, j_2 - 1\rangle$, cuyas combinaciones lineales nos permiten construir estados con $j = j_1 + j_2$ y con $j = j_1 + j_2 - 1$; concluimos que este último valor de j también se realiza. Aplicando de manera reiterada este procedimiento podemos continuar reduciendo el valor de j, pero manteniendo la posibilidad de construir estados con la base dada, hasta llegar al valor $j = |j_1 - j_2|$, después del cual no es posible continuar. Por lo tanto, los posibles valores de j generados por la pareja j_1, j_2 son los enteros o semienteros que difieren por pasos de la unidad y que satisfacen la relación del triángulo, es decir, j_1, j_2 y j pueden ser lados de un triángulo:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2. \tag{12.121}$$

*12.7. Algunas propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan

Normalmente se utiliza como convención de la fase la condición

$$\langle j_1, j_2, j_1, j - j_1|jj\rangle \quad \text{real y positivo.} \tag{12.122}$$

Con esta convención, todos los coeficientes de Clebsch-Gordan resultan reales, por lo que la matriz de la transformación además de unitaria es ortogonal ($U^T = U^{-1}$). La condición de ortogonalidad implica que

$$\sum_{jm} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 m_1' m_2'|jm) = \delta_{m_1 m_1'}\delta_{m_2 m_2'}, \tag{12.123a}$$

$$\sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 m_1 m_2|j'm') = \delta_{jj'}\delta_{mm'}. \tag{12.123b}$$

Usando estas propiedades, podemos invertir (12.117) para obtener

$$|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle = \sum_{j,m} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)|j_1 j_2 jm\rangle. \tag{12.124}$$

Es posible, aunque laborioso, determinar los coeficientes C-G siguiendo procedimientos generales. Por ejemplo, a partir de la expresión cuya validez es inmediata de (12.117),

$$\hat{J}_\pm|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(\hat{J}_{1\pm} + \hat{J}_{2\pm})|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle, \tag{12.125}$$

se obtiene con ayuda de las ecuaciones (12.98), (12.99) y (12.124):

$$\sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)}(j_1 j_2 m_1 m_2 | j,\, m \pm 1)$$
$$= \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)}(j_1 j_2,\, m_1 \pm 1,\, m_2 | jm)$$
$$+ \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)}(j_1, j_2, m_1,\, m_2 \pm 1 | jm). \quad (12.126)$$

Para $m = j$ y el signo superior, el lado izquierdo se anula, lo que nos da una serie de relaciones entre los coeficientes $(j_1 j_2 m_1 m_2 | jj)$. Usando ahora como referencia el coeficiente dado en (12.122), supuesto conocido, todos los demás se obtienen de estas relaciones y resultan reales. Si tomamos ahora el signo inferior obtenemos sucesivamente los coeficientes para $m = j-1$, $j-2$, etc. Éste método fue usado por Racah para obtener una expresión explícita para los coeficientes C-G, que es sumamente complicada, por lo que aquí la omitimos. Obsérvese que la ecuación (12.126) es suficiente para obtener todos los coeficientes C-G. Su derivación detallada y su uso pueden estudiarse en alguno de los textos especializados.[16]

12.8. Cálculo de algunos coeficientes de acoplamiento

Con el doble propósito de adquirir alguna experiencia con el álgebra involucrada —aunque sin adentrarnos en las dificultades del cálculo general—, y de disponer de resultados que más adelante nos serán de mucha utilidad, vamos a obtener a continuación los coeficientes de acoplamiento de dos momentos angulares $1/2$ a partir de primeros principios (en particular no usaremos ecuaciones como la (12.126)). Como se sigue de la relación del triángulo (12.121), cuando $j_1 = j_2 = 1/2$ los valores posibles de j son 0 y 1 (espines antiparalelos o paralelos, respectivamente), lo que da lugar a cuatro estados que se agrupan naturalmente en un singulete con $j = 0$ y $m = 0$ y un triplete con $j = 1$ y $m = 1, 0, -1$.[17] Denotaremos los vectores de estos estados compuestos como $|c; jm\rangle \equiv |j_1 j_2 jm\rangle$, en donde la c recuerda que se trata del sistema compuesto; cuando no haya riesgo de confusión, omitiremos la c.

Analicemos primero el triplete. El estado $|jm\rangle = |11\rangle$ puede obtenerse sólo con los valores $m_1 = m_2 = 1/2$, por lo que se tiene que

$$|11\rangle = |+\rangle|+\rangle \quad (12.127)$$

(en los productos de kets, el primer ket se referirá a la partícula 1 y el segundo a la 2). En la notación anterior más explícita, esta fórmula la escribiríamos en la forma

$$|c; 11\rangle = \left|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2} 11\right\rangle = \left|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\right\rangle \left|\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}\right\rangle . \quad (12.128)$$

[16] Véase por ejemplo: D. M. Brink y G. R. Satchler, *Angular Momentum* (Clarendon, Oxford, 1968); A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957). Una introducción más formal al tema presente y al de la siguiente sección puede verse en el texto *Mathematical Physics* de Hassani, capítulo 24, citado en la bibliografía al final del texto.

[17] Se trata de los *subespacios invariantes* de dimensión 1 y 3 del espacio producto $2 \otimes 2 = 1 \oplus 3$. Los 3 estados que pertenecen a $j = 1$ son simétricos frente al intercambio de las partículas 1 y 2 (*cf.* las ecuaciones (12.127), (12.129) y (12.130)), mientras que el estado (singulete), que pertenece a $j = 0$, es antisimétrico (*cf.* la ecuación (12.133)). Como una rotación no altera estas propiedades de simetría, la descomposición $3 \oplus 1$ es en subespacios invariantes frente a rotaciones; en otras palabras, las componentes del triplete se mezclan entre sí con una rotación, pero no con la del singulete y viceversa. Este punto de vista se amplía en la sección 12.9.

Análogamente, el estado con $j = 1, m = -1$ puede obtenerse sólo a partir de las proyecciones $-1/2$ de j_1 y j_2, por lo que se tendrá que

$$|1\,,-1\rangle = |-\rangle|-\rangle. \tag{12.129}$$

Por lo contrario, el estado restante del triplete, $j = 1$ y $m = 0$, tiene dos componentes, pues pueden contribuir a él los estados con $m_1 = 1/2$ y $m_2 = -1/2$, o bien $m_1 = -1/2$ y $m_2 = 1/2$. Podemos obtenerlo aplicando $J_- \equiv \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ a $|11\rangle$ o bien $\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$ a $|1,-1\rangle$. Por ejemplo (*cf.* el problema 12.31):

$$\hat{J}_+|1\,,-1\rangle = C_{1,-1}|10\rangle = \left(\hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}\right)|-\rangle|-\rangle = \left(\hat{J}_{1+}|-\rangle\right)|-\rangle + |-\rangle\left(\hat{J}_{2+}|-\rangle\right).$$

Usando la expresión (12.98) queda

$$C_{1,-1}|10\rangle = C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}|+\rangle|-\rangle + C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}|-\rangle|+\rangle, \qquad |10\rangle = \frac{C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}}{C_{1,-1}}\Big(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle\Big).$$

El coeficiente lo calculamos con ayuda de la fórmula (12.92):

$$\frac{C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}}{C_{1,-1}} = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)}{(1-1+1)(1+1)}} = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

con lo que se obtiene finalmente

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle|-\rangle + |-\rangle|+\rangle\Big). \tag{12.130}$$

Para construir el estado singulete $|00\rangle$, notamos que también es una combinación lineal de los estados que constituyen $|10\rangle$, pero que éste y aquél son ortogonales. Por lo tanto escribimos

$$|00\rangle = a|+\rangle|-\rangle + b|-\rangle||+\rangle \tag{12.131}$$

y exigimos que este estado sea ortogonal respecto de $|10\rangle$ y que esté normalizado a la unidad,

$$\langle 10|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\langle +|\langle -| + \langle -|\langle +|\Big)\Big(a|+\rangle|-\rangle + b|-\rangle|+\rangle\Big) = 0,$$
$$\langle 00|00\rangle = \Big(a^*\langle +|\langle -| + b^*\langle -|\langle +|\Big)\Big(a|+\rangle|-\rangle + b|-\rangle|+\rangle\Big) = 1.$$

Como (el índice identifica la partícula):

$${}_1\langle +|+\rangle_1 = 1, \qquad {}_1\langle +|-\rangle_1 = 0, \qquad {}_1\langle +|\pm\rangle_2 = 0,$$

más las relaciones similares que se obtienen al intercambiar los índices 1 y 2, al desarrollar se obtienen las ecuaciones

$$a + b = 0, \qquad |a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{12.132}$$

Si consideramos que a es real y positiva (lo que corresponde a seleccionar las fases usuales) se obtiene $a = -b = 1/\sqrt{2}$. Por lo tanto,

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle\Big). \tag{12.133}$$

Con esto todos los coeficientes del acoplamiento $1/2$, $1/2$ han quedado determinados. Más adelante, al tratar problemas de dos electrones (como el átomo de He, etc.) tendremos oportunidad de utilizar estos importantes resultados.

Resolveremos un segundo ejemplo, que generaliza el anterior y nos proporciona resultados de mucha utilidad y que emplearemos posteriormente. Se trata del acoplamiento entre un momento angular arbitrario j_1 y el momento espinorial $j_2 = s = 1/2$. El cálculo se simplifica mucho si se utiliza la siguiente igualdad, derivable de las definiciones dadas (véase el problema 12.24):

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = (\hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{\mathbf{J}}_1^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{J}_{1z}\hat{S}_z + 2\hat{J}_{1+}\hat{S}_- + 2\hat{J}_{1-}\hat{S}_+. \tag{12.134a}$$

Nótese que esta igualdad contiene la siguiente:

$$\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}} = \hat{J}_{1z}\hat{S}_z + \hat{J}_{1+}\hat{S}_- + \hat{J}_{1-}\hat{S}_+, \tag{12.134b}$$

o mejor aún, para dos momentos angulares arbitrarios $\hat{\mathbf{J}}_1$ y $\hat{\mathbf{J}}_2$,

$$\hat{\mathbf{J}}_1 \cdot \hat{\mathbf{J}}_2 = \hat{J}_{1z}\hat{J}_{2z} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}. \tag{12.134c}$$

Estas expresiones son muy útiles en la práctica y conviene tenerlas presentes durante los cálculos que involucren una pareja de momentos angulares.

Regresando al problema anterior proponemos escribir, por ejemplo,

$$|c; j,\, m_1 + \tfrac{1}{2}\rangle = a|j_1, m_1\rangle|+\rangle + b|j_1,\, m_1 + 1\rangle|-\rangle, \tag{12.135}$$

y una relación similar para los estados compuestos con $m = m_1 - 1/2$. Los valores posibles de j son $j_1 + 1/2$ y $j_1 - 1/2$, de acuerdo con la ley del triángulo. Aplicamos ahora el operador $\hat{\mathbf{J}}^2$ escrito en la forma (12.134a) a la última expresión, para obtener, usando $\langle\hat{\mathbf{S}}^2\rangle = \hbar^2 S(S+1) = \hbar^2(1/2)(3/2) = (3/4)\hbar^2$:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{J}}^2|j,\, m_1 + \tfrac{1}{2}\rangle &= \hbar^2 j(j+1)|j\,, m_1 + \tfrac{1}{2}\rangle \\
&= \hbar^2 j(j+1)\Big[a|j_1, m_1\rangle|+\rangle + b|j_1,\, m_1 + 1\rangle|-\rangle\Big] \\
&= \hbar^2 a\Big[\big(j_1(j_1+1) + \tfrac{3}{4} + 2m_1\cdot\tfrac{1}{2}\big)\,|j_1 m_1\rangle|+\rangle \\
&\qquad\qquad + 2C_{j_1\, m_1}C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}|j_1, m_1+1\rangle|-\rangle\Big] \\
&\quad + \hbar^2 b\Big[\big(j_1(j_1+1) + \tfrac{3}{4} + 2(m_1+1)(-\tfrac{1}{2})\big)\,|j_1,\, m_1+1\rangle|-\rangle \\
&\qquad\qquad + 2C_{j_1 m_1}C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}|j_1\, m_1\rangle|+\rangle\Big].
\end{aligned}$$

CUADRO 12.1. *Coeficientes de Clebsch-Gordan para acoplamiento de un momento angular arbitrario j_1 con un espín $1/2$.*

J	$(j_1\frac{1}{2}m_1m_2\|jm)$	
	$m_2=\frac{1}{2}$	$m_2=-\frac{1}{2}$
$j_1+\frac{1}{2}$	$\left(\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$
$j_1-\frac{1}{2}$	$-\left(\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right)^{1/2}$

Reagrupamos los términos que contienen a $|j_1m_1\rangle|+\rangle$ y los que contienen a $|j_1,m_1+1\rangle|-\rangle$ y tomamos en cuenta que estos estados son linealmente independientes, por lo que cada coeficiente debe anularse por separado. Esta condición conduce al sistema de ecuaciones

$$\left[j(j+1)-j_1(j_1+1)-\tfrac{3}{4}-m_1\right]a-2C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}C_{j_1m_1}b=0, \qquad (12.136a)$$

$$-2C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}C_{j_1m_1}a+\left[j(j+1)-j_1(j_1+1)-\tfrac{3}{4}+m_1+1\right]b=0. \qquad (12.136b)$$

Es fácil mostrar que el determinante de este sistema se anula si y sólo si j toma los valores $j_1+1/2$ o $j_1-1/2$, como es de esperarse de la relación del triángulo. Tomando $j=j_1+1/2$ y sustituyendo en la primera de las ecuaciones anteriores, obtenemos el cociente a/b. Si imponemos la condición de normalización $a^2+b^2=1$ y tomamos a positiva, queda

$$a=\sqrt{\frac{j_1+m_1+1}{2j_1+1}}, \qquad b=\sqrt{\frac{j_1-m_1}{2j_1+1}}. \qquad (12.137)$$

Este proceso se continúa hasta construir los cuatro posibles estados. En el cuadro 12.1 se muestran los resultados finales. Si en la tabla tomamos el caso $j_1=1/2$ recuperamos los coeficientes C-G del acoplamiento estudiado en el ejemplo anterior.

Una aplicación muy frecuente del cuadro ocurre cuando el momento orbital entero l se acopla al espín $1/2$ de la propia partícula; en tal caso los valores de j y de m resultan semienteros. Escribiremos como referencia los resultados para este caso (¡aquí, $m_1=m$!):[18]

$$|l+\tfrac{1}{2},m+\tfrac{1}{2}\rangle=\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}|lm\rangle|+\rangle+\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}|lm+1\rangle|-\rangle; \qquad (12.138)$$

$$|l+\tfrac{1}{2},m-\tfrac{1}{2}\rangle=\sqrt{\frac{l+m}{2l+1}}|lm-1\rangle|+\rangle+\sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}}|lm\rangle|-\rangle; \qquad (12.139)$$

[18] Recuérdese que en la representación de coordenadas $|lm\rangle\to\langle\theta\varphi|lm\rangle=Y_l^m(\theta,\varphi)$.

$$|l-\tfrac{1}{2},m+\tfrac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}|lm\rangle|+\rangle + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}|lm+1\rangle|-\rangle; \qquad (12.140)$$

$$|l-\tfrac{1}{2},m-\tfrac{1}{2}\rangle = -\sqrt{\frac{l-m+1}{2l+1}}|lm-1\rangle|+\rangle + \sqrt{\frac{l+m}{2l+1}}|lm\rangle|-\rangle. \qquad (12.141)$$

**12.9. Matrices de rotación y operadores tensoriales irreducibles

Considere la rotación general de un cuerpo rígido (una molécula, un trompo, etc.) descrita con ayuda de los ángulos de Euler α, β, γ; es sabido que tal rotación siempre se puede escribir como tres rotaciones sucesivas en la forma:[19]

$$\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma) = \hat{R}_z(\alpha)\hat{R}_y(\beta)\hat{R}_z(\gamma) = e^{-i\alpha J_z}e^{-i\beta J_y}e^{-i\gamma J_z}, \qquad (12.142)$$

en donde todos los operadores de rotación se refieren a un sistema de coordenadas fijo en el espacio; además hemos empleado la expresión general (9.73) del operador de rotaciones:

$$\hat{R}_{x_i}(\phi_i) = e^{-i\phi_i \hat{J}_i},$$

con $\hat{J}$ en unidades $\hbar$. La representación matricial del operador $\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma)$ en la base definida por los vectores propios del momento angular genera las *matrices* o los *operadores de rotación* (también llamados *funciones de Wigner*), que es usual denotar con $D^{(j)}$, donde el índice j señala cual es el valor del momento angular,

$$D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle j,m'|\,\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma)\,|j,m\rangle\,. \qquad (12.143)$$

Utilizando aquí (12.142) y haciendo actuar el último factor sobre el ket y el primero sobre el bra, obtenemos

$$D^{(j)}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle j,m'|\,e^{-i\alpha J_z}e^{-i\beta J_y}e^{-i\gamma J_z}|j,m\rangle = e^{-i(\alpha m'+\gamma m)}d^{(j)}_{m'm}(\beta), \quad (12.144a)$$

con

$$d^{(j)}_{m'm}(\beta) = \langle j,m'|\,e^{-i\beta J_y}|j,m\rangle. \qquad (12.144b)$$

Cada matriz D es diagonal respecto de (j,j') debido a que el operador de rotaciones $\hat{R}$ conmuta con el operador $\mathbf{J}^2$, por lo que los elementos de matriz entre estados con $j \neq j'$ son todos nulos. Debido a esto el espacio de Hilbert en que actúan los operadores de momento angular se descompone naturalmente en subespacios de dimensión $2j+1$ barridos por el conjunto de los $2j+1$, eigenvectores $\{|j,m\rangle|\ -j \leq m \leq j\}$ que hay para cada j fija. En otras palabras, la matriz $\hat{D}$ toma la forma

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} \hat{D}^{(0)} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \hat{D}^{(1/2)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \hat{D}^{(1)} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \hat{D}^{(3/2)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \ddots \end{pmatrix}. \qquad (12.145)$$

[19] Un análisis detallado, que implica la derivación de la ecuación (12.142),se encuentra en el texto de Davydov, *Quantum Mechanics*. La correspondiente descripción clásica puede verse en el texto de Goldstein.

Frente a una rotación, cada uno de estos subespacios se mapea en sí mismo, como se sigue de la ecuación (12.148) más adelante, sin mezclar sus componentes con las de ninguno otro, razón por la que se dice que se trata de *subespacios invariantes irreducibles* respecto de las rotaciones. El término *irreducible* aplicado a cada uno de ellos significa que no contiene ningún subespacio invariante menor, lo que se sigue de inmediato de la definición. En otras palabras, el conjunto de $2j+1$ vectores $\{|j,m\rangle|, -j \leq m \leq j\}$ para j dada, es una base de un subespacio invariante irreducible de $2j+1$ dimensiones. A su vez, las funciones $D^{(j)}$ para j dada constituyen las respectivas *representaciones irreducibles* (de dimensión $2j+1$) del grupo de rotaciones.

En general, no es tarea simple determinar las funciones $d^{(j)}_{m'm}(\beta)$, aunque en casos particulares de valores pequeños de j se les puede obtener con relativa facilidad. Por ejemplo, para espín $1/2$ tenemos (*cf.* la ecuación (12.109))

$$\hat{d}^{(1/2)}(\beta) = e^{-i\beta J_y} = e^{-i\beta\hat{\sigma}_y/2} = \mathbb{I}\cos\tfrac{1}{2}\beta - i\hat{\sigma}_y \operatorname{sen}\tfrac{1}{2}\beta = \begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\beta & -\operatorname{sen}\frac{1}{2}\beta \\ \operatorname{sen}\frac{1}{2}\beta & \cos\frac{1}{2}\beta \end{pmatrix}. \tag{12.146a}$$

De manera análoga, utilizando las matrices (12.111), se obtiene para el momento angular 1:

$$\hat{d}^{(1)}(\beta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+\cos\beta) & -\sqrt{\frac{1}{2}}\operatorname{sen}\beta & \frac{1}{2}(1-\cos\beta) \\ \sqrt{\frac{1}{2}}\operatorname{sen}\beta & \cos\beta & -\sqrt{\frac{1}{2}}\operatorname{sen}\beta \\ \frac{1}{2}(1-\cos\beta) & \sqrt{\frac{1}{2}}\operatorname{sen}\beta & \frac{1}{2}(1+\cos\beta) \end{pmatrix}. \tag{12.146b}$$

A su vez, para rotaciones infinitesimales, pero j arbitraria, de la ecuación (12.144b) se sigue que

$$\begin{aligned} d^{(j)}_{m'm}(\delta\beta) = \langle j,m'|\, e^{-i\delta\beta J_y}|j,m\rangle &= \langle j,m'|\, 1 - i\delta\beta J_y|j,m\rangle \\ &= \delta_{mm'} - i\,\langle j,m'|\, J_y|j,m\rangle\delta\beta, \end{aligned} \tag{12.146c}$$

con el elemento de matriz requerido dado por (12.95). Por otra parte, de (12.144a) es inmediato que

$$D^{(j)*}_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma) = D^{(j)}_{m'm}(-\gamma,-\beta,-\alpha), \tag{12.147}$$

que muestra que la adjunta de una rotación corresponde a la rotación inversa, como es de esperarse en el caso de un operador unitario.

El efecto de aplicar el operador de rotaciones a un eigenvector de momento angular se puede describir ahora en la siguiente forma, que se obtiene insertando el desarrollo de la unidad en la base de momento angular para la j dada (para $j' \neq j$ se anulan todas las contribuciones):

$$\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma)|j,m\rangle = \sum_{m'} |j,m'\rangle\,\langle j,m'|\,\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma)|j,m\rangle = \sum_{m'} D^{(j)}_{m',m}(\alpha,\beta,\gamma)|j,m'\rangle. \tag{12.148}$$

Vemos que los elementos de las matrices de rotación son los coeficientes que determinan la mezcla generada por la transformación. Es interesante aplicar esta expresión al caso $j =$ entero, cuando las eigenfunciones de momento angular se reducen a

los armónicos esféricos, pues ello permite establecer la relación que existe entre estas últimas funciones y las matrices de rotación para j entero. Para hacer esto, usamos la ecuación (12.148) para escribir la transformación inversa que conduce de la dirección (θ, φ) a la dirección (θ', φ'):

$$Y_l^m(\theta', \varphi') = \hat{R}^{-1}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m'} D^{(l)*}_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(\theta, \varphi). \tag{12.149}$$

Tomando aquí $\beta = \gamma = 0$ podemos escribir sucesivamente

$$\begin{aligned} \hat{R}^{-1}(\alpha, 0, 0) Y_l^m(\theta, \varphi) &= \hat{R}(0, 0, -\alpha) Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi + \alpha) \\ &= \sum_{m'} D^{(l)*}_{m,m'}(\alpha, 0, 0) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) = e^{im\alpha} Y_l^m(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

de donde se sigue que, con $\varphi = 0$,

$$Y_l^m(\theta, \alpha) = e^{im\alpha} Y_l^m(\theta, 0) = \Theta_l^m(\theta) e^{im\alpha},$$

o bien, en la notación usual

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, 0) e^{im\varphi} = \Theta_l^m(\theta) e^{im\varphi}, \tag{12.150}$$

resultado que reproduce la ecuación (12.41) con $\Theta_l^m(\theta) = c_{lm} P_l^m(\theta)$, según se sigue de (12.52). Ponemos ahora $\theta = 0$ en (12.149) y tomamos en cuenta que la función $Y_l^m(0, \varphi)$ debe ser independiente del ángulo azimultal φ para cualquier m por corresponder a la dirección del eje polar. Esta demanda es consistente con (12.150) sólo si se cumple que $Y_l^m(0, \varphi) = 0$ para $m \neq 0$, lo que permite escribir, con c_l una constante por determinar a partir de la normalización,

$$Y_l^m(0, \varphi) = c_l \delta_{m0}. \tag{12.151}$$

Con esto podemos escribir

$$\begin{aligned} Y_l^m(\theta', \varphi') &= \sum_{m'} D^{(l)*}_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) Y_l^{m'}(0, \varphi) \\ &= \sum_{m'} c_l D^{(l)*}_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma) \delta_{m'0} \\ &= c_l D^{(l)*}_{m,0}(\alpha, \beta, \gamma) = c_l D^{(l)*}_{m,0}(\varphi', \theta', 0). \end{aligned} \tag{12.152}$$

Para obtener la última igualdad se tomó en cuenta que la rotación efectuada por $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ transforma al eje Oz en el nuevo eje Oz′ en la dirección (θ', φ'), lo que fija $\alpha = \varphi'$, $\beta = \theta'$; el ángulo γ queda libre (pues $m' = 0$) y lo hemos puesto igual a cero por simplicidad. De este modo, hemos obtenido la relación buscada entre los armónicos esféricos y las matrices de rotación:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = c_l D^{(l)*}_{m,0}(\varphi, \theta, 0). \tag{12.153}$$

Con la selección común $c_l = \sqrt{(2l+1)/4\pi}$ se cumple que $D^{(l)}_{0,0}(\varphi, \theta, 0) = P_l(\cos\theta)$. El sentido físico de los números cuánticos m, m' es el siguiente. Considere un cuerpo rígido que gira; un sistema cartesiano de ejes (Ox_1, Ox_2, Ox_3) fijado al cuerpo, y

un sistema de coordenadas (Ox_x, Ox_y, Ox_z) que se encuentra fijo en el laboratorio. Las funciones $D^{(j)}_{m,m'}$ son propias de los operadores $\hat{J}_3$ y $\hat{J}_z$ con eigenvalores m' y m, respectivamente, además de serlo de $\hat{\mathbf{J}}^2$ con eigenvalor $j(j+1)$,

$$\hat{\mathbf{J}}^2 D^{(j)}_{mm'} = j(j+1) D^{(j)}_{mm'}, \tag{12.154a}$$

$$\hat{J}_3 D^{(j)}_{mm'} = m' D^{(j)}_{mm'} \quad \text{(cuerpo)}, \tag{12.154b}$$

$$\hat{J}_z D^{(j)}_{mm'} = m D^{(j)}_{mm'} \quad \text{(lab.)}. \tag{12.154c}$$

De la derivación de las matrices de rotación (o de la ecuación (12.147)) está claro que se trata de matrices unitarias, por lo que para cada rotación R se cumple la pareja de condiciones

$$\sum_m D^{(j)*}_{mn'}(R) D^{(j)}_{mm'}(R) = \delta(n', m'), \tag{12.155a}$$

$$\sum_{m'} D^{(j)*}_{mm'}(R) D^{(j)}_{nm'}(R) = \delta(n, m). \tag{12.155b}$$

Las funciones $D^{(j)}_{nm'}$ cumplen asimismo con una condición de ortonormalidad, que normalmente se escribe en la forma

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} D^{(j)*}_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma) D^{(k)}_{nn'}(\alpha,\beta,\gamma) \operatorname{sen}\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma = \frac{8\pi^2}{2j+1}\delta_{jk}\delta_{mn}\delta_{m'n'}. \tag{12.156}$$

12.9.1. El trompo rígido

Como ejemplo de aplicación simple de algunos de los resultados anteriores considérese una molécula rígida que gira y se encuentra en un eigenestado de momento angular; el hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{\hat{L}_1^2}{I_1} + \frac{\hat{L}_2^2}{I_2} + \frac{\hat{L}_3^2}{I_3}\right), \tag{12.157}$$

con el sistema de coordenadas fijo en el cuerpo y orientado sobre los ejes principales, con momentos de inercia I_i. Consideraremos sólo dos casos simples.

a) Trompo esférico. En este caso los tres momentos de inercia son iguales, $I_1 = I_2 = I_3 = I$, y se obtiene

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I}, \qquad E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \qquad \psi^{(j)}_{mk}(\alpha,\beta,\gamma) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D^{(j)}_{mk}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{12.158}$$

De la condición de que la descripción sea invariante frente a la transformación $\beta \to \beta + 2\pi$ se sigue que j tiene que ser un entero 0, 1, 2, ... por lo que a su vez k, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm j$. De la ecuación (12.153) se sigue que la función de onda se reduce a un armónico esférico, en correspondencia con los resultados de la sección 13.2.[20] Verificamos con esto que el ángulo γ en la ecuación (12.158) es superfluo y puede ponerse $\gamma = 0$.

[20] En la sección 13.2 se estudia este problema con métodos más elementales.

b) Trompo simétrico. Tomando el eje 3 como el de simetría y poniendo $I_1 = I_2 = I$, $a = I/2$, se obtiene

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2}{2I} + \frac{\hat{L}_3^2}{2I_3} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} + \left(\frac{1}{2I_3} - \frac{1}{2I}\right)\hat{L}_3^2,$$

$$\hat{H} = a\left(\hat{\mathbf{L}}^2 + \lambda \hat{L}_3^2\right), \quad \lambda = \frac{I}{I_3} - 1, \tag{12.159}$$

cuyos valores y funciones propias son

$$E_{jkm} = a\hbar^2\left[j\,(j+1) + \lambda k^2\right], \quad -j \le k \le j, \tag{12.160a}$$

$$\psi_{mk}^{(j)}(R) = \sqrt{\frac{2j+1}{8\pi^2}} D_{mk}^{(j)}(R). \tag{12.160b}$$

Esta es la *fórmula de Dennison* para la energía rotacional de moléculas simples; vemos que hay degeneración total respecto de m y del signo de k. En un modelo más realista de la molécula habría que tomar en cuenta los movimientos internos de núcleos y electrones, y no sólo la rotación rígida como hemos hecho aquí.[21]

12.9.2. Eigenfunciones angulares

El problema general de construir las eigenfunciones angulares puede resolverse de diversas maneras. Una forma directa es partir de la teoría general (clásica) de la rotación de cuerpos rígidos, en la que se demuestra que las expresiones diferenciales para los operadores de momento angular en términos de los ángulos de Euler son las siguientes:[22]

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(\cos\alpha\cot\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} + \operatorname{sen}\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} + \frac{\cos\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \tag{12.161a}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(-\operatorname{sen}\alpha\cot\beta\frac{\partial}{\partial\alpha} + \cos\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} - \frac{\operatorname{sen}\alpha}{\operatorname{sen}\beta}\frac{\partial}{\partial\gamma}\right), \tag{12.161b}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\alpha}, \qquad \hat{L}_3 = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\gamma}, \tag{12.161c}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\beta}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\operatorname{sen}\beta\frac{\partial}{\partial\beta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\beta}\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + 2\cos\beta\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\gamma} + \frac{\partial^2}{\partial\gamma^2}\right)\right]. \tag{12.162}$$

Si en la última de estas expresiones se pone $\alpha = 0$ o $\gamma = 0$ ella se reduce a la parte angular del operador laplaciano, lo que corresponde bien con el hecho ya

[21] Nótese que este problema ya no se puede resolver con los métodos elementales de la sección 13.2. Mayores detalles pueden verse en el texto *Quantum Mechanics* de Davydov, sección 121.

[22] Para estos temas puede consultarse cualquier texto avanzado de momento angular; uno muy popular es el de A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, N. J., 1957).

demostrado de que $D^{(l)}_{m0}(\varphi,\theta,0) \sim Y^{m*}_l(\theta,\varphi)$. Las funciones propias de $\hat{\mathbf{L}}^2$ fueron obtenidas por Wigner y se pueden expresar con la fórmula:[23]

$$d^{(j)}_{mn}(\beta) = \sqrt{\frac{(j+m)!(j-m)!(j+n)!(j-n)!}{(j+m-n)!}} \left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+n-m} \left(-\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{m-n} \times \sum_{\nu} \frac{(-1)^{\nu}}{(j-m-\nu)!(j+n-\nu)!\nu!} \frac{\left(-\operatorname{sen}\frac{\beta}{2}\right)^{2\nu}}{\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2\nu}}. \quad (12.163)$$

Para aplicar un procedimiento alternativo que resulta más ilustrativo se requiere que derivemos primero algunas relaciones básicas entre los coeficientes C-G y las matrices de rotación. Para ello empezamos aplicando a la expresión (12.117) el operador de rotaciones,

$$\hat{R}|j_1 j_2 jm\rangle = \sum_{m_1 m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)\hat{R}|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle,$$

lo que da (véase la ecuación (12.148)):

$$\begin{aligned}\hat{R}|j_1 j_2 jm\rangle &= \sum_{m''} |j_1 j_2 jm''\rangle D^{(j)}_{m''m}(R) \\ &= \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)|j_1 m'_1\rangle|j_2 m'_2\rangle D^{(j_1)}_{m'_1 m_1}(R) D^{(j_2)}_{m'_2 m_2}(R).\end{aligned}$$

Al multiplicar por la izquierda por $\langle j_1 j_2 jk|$ y hacer un cambio en la notación ($m' \to k_1$, $m'_2 \to k_2$,) se obtiene, con base (12.118) y (12.143):

$$D^{(j)}_{km}(R) = \sum_{m_1 m_2} \sum_{k_1 k_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 k_1 k_2|jk) D^{(j_1)}_{k_1 m_1}(R) D^{(j_2)}_{k_2 m_2}(R), \quad (12.164a)$$

que es la llamada *fórmula de composición de momentos angulares;* los momentos $j_1 j_2$ se suponen acoplados para dar la j correspondiente, con $m_1 + m_2 = m$, $k_1 + k_2 = k$. Se deja al lector demostrar que la inversa de esta expresión es

$$D^{(j_1)}_{m'_1 m_1}(R) D^{(j_2)}_{m'_2 m_2}(R) = \sum_{m' m} \sum_{j=|j_1 - j_2|}^{j_1+j_2} (j_1 j_2 m_1 m_2|jm)(j_1 j_2 m'_1 m'_2|jm') D^{(j)}_{m'm}(R), \quad (12.164b)$$

[23] La función $d^{(j)}_{mk}(\beta)$ se expresa en forma cerrada en términos de una función hipergeométrica:

$$\begin{gathered} d^{(j)}_{mk}(\beta) = N^j_{mk} x^M (1-x)^K \, {}_2F_1(M+K+j+1, M+K-j, 2M+1; x), \\ M = \tfrac{1}{2}|m+k|, \qquad K = \tfrac{1}{2}|m-k|, \\ N^j_{mk} = \frac{\sqrt{2j+1}}{2(2M)!}\sqrt{\frac{(j+M+K)!(j+M-K)!}{(j-M+K)!(j-M-K)!}}, \\ x = \tfrac{1}{2}(1+\cos\beta) = \cos^2\tfrac{1}{2}\beta. \end{gathered}$$

resultado que es conocido como *serie de Clebsch-Gordan*. En el caso particular de momentos angulares enteros, la serie de Clebsch-Gordan da un importante desarrollo para el producto de dos armónicos esféricos:

$$Y_{l_1}^{m_1}(\theta,\varphi)Y_{l_2}^{m_2}(\theta,\varphi) = \sum_l \sqrt{\frac{(2l_1+1)\,(2l_2+1)}{4\pi\,(2l+1)}}(l_1l_200|l0)(l_1l_2m_1m_2|l,m_1+m_2)Y_l^{m_1+m_2}(\theta,\varphi). \tag{12.165a}$$

De aquí y de las propiedades de ortogonalidad de los armónicos esféricos sigue de inmediato el *teorema de Gaunt:*

$$\begin{aligned}\langle l_2m_2|\,Y_L^M\,|l_1m_1\rangle &= \int Y_{l_2}^{m_2*}(\theta,\varphi)Y_L^M(\theta,\varphi)Y_{l_1}^{m_1}(\theta,\varphi)d\Omega \\ &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)\,(2L+1)}{4\pi\,(2l_2+1)}}(l_1L00|l_20)(l_1Lm_1M|l_2,m_2).\end{aligned} \tag{12.165b}$$

Un uso interesante de la fórmula (12.164a) es la determinación de las funciones $D_{km}^{(j)}(R)$ para una cierta j a partir de las funciones para valores inferiores apropiados de j_1, j_2. Por ejemplo, el momento angular 1 puede obtenerse combinando dos espines $1/2$, lo que nos permite escribir, verbigracia:

$$D_{11}^{(1)} = \sum_{m_1k_1}(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2},m_1,1-m_1|11)(\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2},k_1,1-k_1|11)D_{k_1m_1}^{(1/2)}(R)D_{1-k_1,1-m_1}^{(1/2)}(R). \tag{12.166a}$$

Como $m_1+m_2=1$, $k_1+k_2=1$ y cada uno de estos cuatro números puede tomar sólo los valores $\pm 1/2$, la única posibilidad es $m_1=k_1=1/2$, por lo que la suma contiene un sólo término; como cada uno de los coeficientes C-G involucrados vale 1 se obtiene finalmente

$$D_{11}^{(1)} = D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{(1/2)}D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{(1/2)} = \left(D_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}^{(1/2)}\right)^2 = \left(e^{i\alpha/2}\cos\frac{\beta}{2}e^{i\gamma/2}\right)^2 = e^{i\alpha}\frac{1+\cos\beta}{2}e^{i\gamma}, \tag{12.166b}$$

el cual, es el resultado obtenido previamente (véanse las ecuaciones (12.144a) y (12.146b)). De esta manera puede continuarse hasta obtener todos los elementos de la matriz $D^{(1)}$.

12.9.3. Operadores tensoriales reducibles e irreducibles

Hay diferentes formas de definir un operador vectorial. Una de ellas parte de considerar los correspondientes valores esperados; tres operadores constituyen un operador vectorial $\hat{A}$ si sus valores esperados $\langle\hat{A}_i\rangle$ se transforman entre sí frente a una rotación como las respectivas componentes de un vector. Más precisamente, para cualquier ket $|\Psi\rangle$ y R,una rotación, debe cumplirse que

$$\left\langle\hat{A}_i\right\rangle' = \langle\Psi'|\,\hat{A}_i\,|\Psi'\rangle = \sum_{j=1}^{3}R_{ij}\,\langle\Psi|\,\hat{A}_j\,|\Psi\rangle = \sum_{j=1}^{3}R_{ij}\left\langle\hat{A}_j\right\rangle, \tag{12.167}$$

donde $|\Psi'\rangle = R\,|\Psi\rangle$, por lo que $\langle\Psi'|\,A_i\,|\Psi'\rangle = \langle\Psi|\,R^\dagger A_i R\,|\Psi\rangle$. Dada la arbitrariedad de $|\Psi\rangle$, la expresión anterior equivale a:[24]

$$R^\dagger \hat{A}_i R = \sum_{j=1}^{3} R_{ij}\hat{A}_j. \tag{12.168}$$

Esta igualdad vale para cualquier rotación. Si, en particular, se considera una rotación infinitesimal alrededor del eje Oz con $\hat{R} = 1 - i\varepsilon\hat{J}_z/\hbar$, al sustituir se obtiene, por ejemplo,

$$\hat{A}'_x = \hat{A}_x - \varepsilon\hat{A}_y = \left(1 + i\frac{\varepsilon}{\hbar}\hat{J}_z\right)\hat{A}_x\left(1 - i\frac{\varepsilon}{\hbar}\hat{J}_z\right) = \hat{A}_x + i\frac{\varepsilon}{\hbar}\left[\hat{J}_z, \hat{A}_x\right],$$

que se reduce a la condición de conmutación

$$\left[\hat{J}_z, \hat{A}_x\right] = i\hbar\hat{A}_y.$$

Al continuar de esta manera se verifica que la condición (12.168) exige que se cumplan las tres reglas de conmutación (véase la nota 13 del capítulo 9):

$$\left[\hat{J}_i, \hat{A}_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{A}_k. \tag{12.169a}$$

De aquí es inmediato que, con $\mathbf{n}$ un vector arbitrario que conmuta con $\hat{\mathbf{A}}$,

$$[\mathbf{n}\cdot\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{A}}] = i\hbar(\hat{\mathbf{A}}\times\mathbf{n}). \tag{12.169b}$$

Estos resultados permiten hacer una definición alternativa de un vector: un operador con componentes $\hat{A}_i$ ($i = 1, 2, 3$) que cumplen estas reglas de conmutación es un vector (o tensor de rango 1). Si, en particular, ponemos $A_i = J_i$, las reglas anteriores se reducen a las ecuaciones (12.67) que definen el operador de momento angular.

Se encuentra conveniente expresar los resultados anteriores en términos de las llamadas *componentes esféricas* de un vector $\hat{V}$ (en general, de un tensor), que se definen como

$$\hat{V}_{+1} = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\left(\hat{V}_x + i\hat{V}_y\right), \qquad \hat{V}_0 = \hat{V}_z, \qquad \hat{V}_{-1} = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\left(\hat{V}_x - i\hat{V}_y\right) \tag{12.170}$$

Obsérvese que, salvo por los signos, los operadores de momento angular $\hat{J}_+$, $\hat{J}_0 \equiv \hat{J}_z$, $\hat{J}_-$ corresponden a las componentes esféricas del vector $\hat{\mathbf{J}}$; debido a esto la ecuación (12.168) mantiene su validez cuando ambos vectores se escriben en términos de sus componentes esféricas.[25] De hecho, en lo sucesivo se entenderá que estas ecuaciones

[24] En la literatura sobre el tema se consideran tanto rotaciones pasivas (el sistema coordenado gira respecto del sistema físico que se mantiene fijo) o rotaciones activas (el sistema físico gira en la dirección opuesta al caso anterior respecto del sistema de coordenadas fijo). Como ambas transformaciones conducen a resultados equivalentes se les usa indistintamente. Ésta es la razón por la cual la forma de algunas definiciones puede variar de un autor a otro, con el intercambio de los operadores R y $R^{-1} = R^\dagger$, que equivale a pasar del punto de vista activo al pasivo o viceversa. A esto debe agregarse la arbitrariedad de la rotación considerada, que hace equivalentes *en principio* a R y R^{-1}.

[25] En relación con esto se recomienda ver la nota al pie en la sección 21.5, referente a la representación de vectores tridimensionales mediante matrices unitarias de dimensión 2×2.

y sus generalizaciones se expresarán en términos de componentes esféricas. Con esta convención las ecuaciones (12.169) toman una forma similar a las de las ecuaciones (12.75)-(12.76), es decir ($q = -1, 0, 1$),

$$\left[\hat{J}_{\pm}, \hat{V}_q\right] = \sqrt{2 - q(q \pm 1)}\hat{V}_{q\pm 1}, \tag{12.171a}$$

$$\left[\hat{J}_0, \hat{V}_q\right] = q\hat{V}_q. \tag{12.171b}$$

Las componentes de un tensor de rango 2 se transforman frente a una rotación siguiendo una ley que es generalización directa de (12.168), aplicada a cada uno de los dos índices (cartesianos) por separado,

$$T'_{ij} = \sum_{kl} R_{ik}R_{jl}T_{kl}. \tag{12.172}$$

Esta definición se hace extensiva en mecánica cuántica a los operadores tensoriales. Sin embargo los tensores definidos de esta manera son *reducibles* en general. Dada la importancia del tema nos extenderemos un poco en él.

Consideremos como primer ejemplo dos vectores $\mathbf{A}$ y $\mathbf{B}$. Las nueve componentes $T_{ij} = A_iB_j$ de su producto tensorial forman un tensor de segundo rango, y se pueden descomponer en general en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} T_{ij} = A_iB_j &= \tfrac{1}{2}\left(A_iB_j + A_jB_i - \tfrac{2}{3}\delta_{ij}\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}\right) \\ &\quad + \tfrac{1}{2}\left(A_iB_j - A_jB_i\right) + \tfrac{1}{3}\delta_{ij}\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} \\ &\equiv T^S_{ij} + T^A_{ij} + \delta_{ij}T^0. \end{aligned} \tag{12.173}$$

Las cinco componentes de T^S_{ij} constituyen un tensor simétrico de traza nula (y corresponden a las componentes cuadrupolares de A_iB_j); las tres componentes de T^A_{ij} constituyen un tensor antisimétrico (un vector), igual al producto vectorial $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$; finalmente, T^0 es un tensor de una sola componente, es decir, un escalar proporcional al producto escalar $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$, que es a su vez igual a la traza de T, $\mathrm{tr}T_{ij} = \sum_i A_iB_i = \mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$. Esta descomposición es *irreducible* frente a las rotaciones, pues las propiedades de simetría o antisimetría se preservan con las rotaciones, de tal manera que, por ejemplo, las componentes antisimétricas se mezclan entre sí, pero sólo entre ellas, como lo hacen las simétricas por separado; a su vez, la traza es invariante frente a las rotaciones y no se mezcla con el resto de las componentes, pues se trata de un escalar. Luego el tensor general (con nueve componentes) se descompone naturalmente en tres tensores: un tensor antisimétrico de traza nula (cinco componentes), un vector (tres componentes) y un escalar (una componente); ninguno de estos tensores puede reducirse más frente al grupo de rotaciones. Por lo tanto, T^S, T^A y $\mathrm{tr}T$ son las componentes irreducibles del tensor T_{ij} (frente al grupo de rotaciones).[26]

Algo enteramente similar sucede con las representaciones mismas del grupo de rotaciones. Si escribimos las nueve componentes T_{ij} como un vector columna, los coeficientes de la transformación (rotación) forman una matriz de dimensión 9×9, que es una representación de dimensión 9 del grupo de rotaciones, la cual

[26] De paso, notemos que de lo anterior se sigue que δ_{ij} se comporta como un tensor irreducible (simétrico, de traza 3).

es en general reducible en la suma directa de un escalar (representación $D^{(0)}$), un vector (representación $D^{(1)}$) y un tensor simétrico de segundo rango de traza nula (representación $D^{(2)}$). Dado que el tensor T_{ij} se ha construido como el producto tensorial de dos vectores (representación $D^{(1)}$), la descomposición anterior en representaciones irreducibles se puede describir en la forma

$$D^{(1)} \otimes D^{(1)} = D^{(2)} \oplus D^{(1)} \oplus D^{(0)}. \tag{12.174}$$

Por la dimensionalidad, esto equivale a $3 \times 3 = 5 + 3 + 1$.[27] Esta descomposición nos muestra explícitamente que el acoplamiento de dos momentos angulares 1 genera estados de momento angular 2 (subespacio invariante de $2 \times 2 + 1 = 5$ componentes), de momento angular 1 (subespacio invariante de dimensión $2 \times 1 + 1 = 3$) y, finalmente, momento angular 0 (subespacio invariante de dimensión 1).

Las ideas anteriores se aplican naturalmente también a las representaciones espinoriales $D^{(1/2)}$. Como ejemplo, consideremos un sistema compuesto por partículas de espín $1/2$. Los elementos del espacio producto $D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)}$ son en este caso $|+\rangle\,|+\rangle$, $|+\rangle\,|-\rangle$, $|-\rangle\,|+\rangle$, $|-\rangle\,|-\rangle$. La separación en componentes simétricas y antisimétricas (frente al intercambio de las partículas 1 y 2 en este caso) conduce a la descomposición en un triplete y un singulete, como hemos visto,

$$\chi^S = \left\{ |+\rangle\,|+\rangle\,,\ \ |-\rangle\,|-\rangle\,,\ \ \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle\,|-\rangle + |-\rangle\,|+\rangle \Big) \right\}, \tag{12.175a}$$

$$\chi^A = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle\,|-\rangle - |-\rangle\,|+\rangle \Big). \tag{12.175b}$$

Ahora queda en claro que el triplete corresponde a la representación $D^{(1)}$ del grupo de rotaciones, mientras que el singulete (escalar) se refiere a la representación $D^{(0)}$. En otras palabras, la representación $D^{(1/2)} \times D^{(1/2)}$ es reducible y se descompone en la suma directa de las dos representaciones irreducibles mencionadas (lo que da $2 \times 2 = 3 + 1$):

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)}. \tag{12.176}$$

Un caso particular de este desarrollo lo obtuvimos ya con la ecuación (12.166a).

Como un ejemplo adicional consideraremos el caso del producto de tres vectores, $T_{ijk} = A_i B_j C_k$. Estos elementos conforman un tensor de tercer rango que se transforma como la representación $D^{(1)} \otimes D^{(1)} \otimes D^{(1)}$. Las representaciones irreducibles contenidas en este producto se obtienen como sigue,

$$\begin{aligned} D^{(1)} \otimes D^{(1)} \otimes D^{(1)} &= D^{(1)} \otimes \big(D^{(1)} \otimes D^{(1)} \big) \\ &= D^{(1)} \otimes \big(D^{(2)} \oplus D^{(1)} \oplus D^{(0)} \big) \\ &= \big(D^{(1)} \otimes D^{(2)} \big) \oplus \big(D^{(1)} \otimes D^{(1)} \big) \oplus \big(D^{(1)} \otimes D^{(0)} \big) \\ &= \big(D^{(3)} \oplus D^{(2)} \oplus D^{(1)} \big) \oplus \big(D^{(2)} \oplus D^{(1)} \oplus D^{(0)} \big) \oplus D^{(1)}, \end{aligned}$$

[27] La ecuación (12.174) muestra que la matriz 9×9 se descompone en una matriz de dimensión 1×1, otra de dimensión 3×3, más otra de dimensión 5×5, las tres colocadas sucesivamente sobre la diagonal principal; el resto de elementos es nulo:

$$\begin{pmatrix} \big(D^{(0)}\big) & (0) & (0) \\ (0) & \big(D^{(1)}\big) & (0) \\ (0) & (0) & \big(D^{(2)}\big) \end{pmatrix}.$$

Ésta es su descomposición en una *suma directa* de representaciones irreducibles.

es decir,

$$D^{(1)} \otimes D^{(1)} \otimes D^{(1)} = D^{(3)} \oplus 2D^{(2)} \oplus 3D^{(1)} \oplus D^{(0)}, \tag{12.177}$$

que corresponde a un tensor irreducible de tercer rango (siete componentes), dos tensores de rango 2 (2×5 componentes), tres tensores de rango 1 (que son los vectores $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{C}, (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C})\,\mathbf{A}, (\mathbf{C} \cdot \mathbf{A})\,\mathbf{B}$, con 3×3 componentes) y un escalar (que es $\mathbf{A} \times \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}$, con una componente). Luego la descomposición en subespacios invariantes es $3 \times 3 \times 3 = 7 + 2 \times 5 + 3 \times 3 + 1$.

Es conveniente que la definición general de un tensor corresponda al caso irreducible, lo cual puede lograrse si se le define en términos de las componentes esféricas. Con esto en cuenta, un operador tensorial irreducible de rango k se define mediante la correspondiente generalización de las relaciones anteriores aplicada a un conjunto de $2k+1$ operadores $T_q^{(k)}$, $-k \leq q \leq k$, que se transforman entre ellos frente a una rotación siguiendo la ley:

$$T_q^{(k)\prime} = \hat{\mathbf{R}}(\alpha,\beta,\gamma) T_q^{(k)} \hat{\mathbf{R}}^{-1}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{q'=-k}^{k} T_{q'}^{(k)} D_{q,q'}^{(k)}(\alpha,\beta,\gamma). \tag{12.178}$$

De manera análoga, las componentes del producto de dos operadores tensoriales irreducibles $A_q^{(k)}, B_m^{(l)}$ de rango k y l, respectivamente, que dan lugar a un tensor producto irreducible $T_Q^{(K)}$ de rango K se definen con ayuda de la ecuación (12.117) como

$$T_Q^{(K)} = \sum_q \sum_m (k,l,q,m|KQ) A_q^{(k)} B_m^{(l)}, \tag{12.179}$$

en donde $K = k+l,\ k+l-1,\ \ldots,\ |k-l|$, $Q = q+m$. Por ejemplo, el producto escalar de dos operadores vectoriales se reduce a su expresión usual, como se sigue al tomar en cuenta que la condición $q+m=0$ fija $q=-m$,

$$\begin{aligned} T_0^{(0)} &= \sum_m (1,1,-m,m|0,0) A_{-m}^{(1)} B_m^{(1)} \\ &= -\sqrt{\tfrac{1}{3}} \sum_m (-1)^m A_{-m}^{(1)} B_m^{(1)} \\ &= \sqrt{\tfrac{1}{3}} \left(A_{-1}^{(1)} B_1^{(1)} - A_0^{(1)} B_0^{(1)} + A_1^{(1)} B_{-1}^{(1)} \right) \\ &= -\sqrt{\tfrac{1}{3}} \left(A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \right) = -\sqrt{\tfrac{1}{3}} \mathbf{A} \cdot \mathbf{B}, \end{aligned} \tag{12.180}$$

en donde hemos usado (12.170). A su vez, el tensor irreducible de rango 2 (simétrico de traza nula) formado por el producto de dos vectores tiene las componentes esféricas ($q = m+n$):

$$T_q^{(2)}(A,B) = \sum_m (1,1,m,q-m|2q) A_m^{(1)} B_{q-m}^{(1)}.$$

De donde se sigue

$$T_1^{(2)}(A,B) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(A_0 B_1 + A_1 B_0 \right), \qquad T_0^{(2)}(A,B) = \tfrac{1}{\sqrt{6}} \left(3 A_0 B_0 - \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \right), \quad \text{etc.}$$

A partir de la ecuación (12.178) es simple obtener las propiedades de conmutación de los tensores irreducibles. Al insertar en ella la ecuación (12.143), $D^{(j)}_{m'm} = \langle j, m'| \hat{R} |j, m\rangle$, obtenemos

$$\hat{R}(\alpha,\beta,\gamma) T^{(k)}_q \hat{R}^{-1}(\alpha,\beta,\gamma) = \sum_{q'} T^{(k)}_{q'} \langle j, q'| \hat{R} |j, q\rangle . \tag{12.181}$$

Para proceder como se hizo con la derivación de la ecuación (12.169) consideramos una rotación infinitesimal $R = 1 - \varepsilon J_\lambda/\hbar$, lo que da

$$D^{(j)}_{q'q} = \langle j, q'| 1 - \varepsilon J_\lambda/\hbar |j, q\rangle = \delta_{qq'} - \frac{\varepsilon}{\hbar} \langle j, q'| J_\lambda |j, q\rangle .$$

Se sigue que

$$\left(1 - \frac{\varepsilon}{\hbar} J_\lambda\right) T^{(k)}_q \left(1 + \frac{\varepsilon}{\hbar} J_\lambda\right) = \sum_{q'} T^{(k)}_{q'} \left[\delta_{qq'} - \frac{\varepsilon}{\hbar} \langle j, q'| J_\lambda |j, q\rangle\right] ,$$

o sea

$$\left[J_\lambda, T^{(k)}_q\right] = \sum_{q'} T^{(k)}_{q'} \langle j, q'| J_\lambda |j, q\rangle . \tag{12.182}$$

Tomando sucesivamente $\lambda = 0,\ 1,\ -1$ se obtiene para las componentes esféricas las reglas de conmutación

$$\left[J_0, T^{(k)}_q\right] = q T^{(k)}_q, \tag{12.183a}$$

$$\left[J_\pm, T^{(k)}_q\right] = \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)}\, T^{(k)}_{q\pm 1}. \tag{12.183b}$$

Con frecuencia el argumento se invierte y se utilizan estas reglas de conmutación como *definición* de un tensor esférico irreducible de rango k.

Como una aplicación simple podemos utilizar estos resultados para determinar las componentes esféricas de un tensor expresado en términos de sus componentes cartesianas. Por ejemplo, tomando $q = 0$ en cada una de las dos ecuaciones anteriores obtenemos que para un vector $\mathbf{A}$ debe cumplirse que $(k = 1)$:

$$[J_0, A_0] = 0 \quad \Rightarrow \quad A_0 = A_z;$$

$$A_\pm = \tfrac{1}{\sqrt{2}} [J_\pm, A_0] = \tfrac{1}{2} ([J_x, A_z] \pm i [J_y, A_z]) = \mp \tfrac{1}{2} (A_x \pm i A_y) .$$

Aunque estos resultados ya los conocíamos su derivación no deja de ser ilustrativa.

12.9.4. Teorema de Wigner-Eckart

Vamos a derivar ahora un importante resultado, conocido como *teorema de Wigner-Eckart*. Para ello partimos de la ecuación (12.178), la que multiplicamos a la izquierda por $\hat{R}^{-1}$ y a la derecha por $\hat{R}$, y tomamos elementos de matriz entre eigenestados de momento angular (en $|\alpha JM\rangle$ α representa el conjunto adicional de

números cuánticos necesario para completar la definición de la base), para obtener

$$\begin{aligned}\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle &= \sum_{q'=-k}^{k} \langle \beta J'M'|\, R^{-1}T_{q'}^{(k)}D_{q,q'}^{(k)}(R)R\,|\alpha JM\rangle \\ &= \sum_{q'}\sum_{M''}\sum_{M'''} \langle \beta J'M'|\, R^{-1}\,|\beta J'M''\rangle \\ &\quad \times \langle \beta J'M''|\, T_{q'}^{(k)}(R)\,|\alpha J'M'''\rangle \,\langle \alpha J'M'''|\, R\,|\alpha JM\rangle\, D_{q,q'}^{(k)} \\ &= \sum_{q'}\sum_{M''}\sum_{M'''} D_{M''M'}^{(J')*}(R)D_{q,q'}^{(k)}(R)D_{M'''M}^{(J)}(R) \\ &\quad \times \langle \beta J'M''|\, T_{q'}^{(k)}(R)\,|\alpha JM'''\rangle\,.\end{aligned}$$

En esta expresión el lado izquierdo es independiente de la rotación R, por lo que al integrar sobre todas las rotaciones se obtiene

$$\begin{aligned}&\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle \int dR \\ &\quad = \sum_{q'}\sum_{M''}\sum_{M'''} \langle \beta J'M''|\, T_{q'}^{(k)}(R)\,|\alpha JM'''\rangle \int D_{M''M'}^{(J')*}(R)D_{q,q'}^{(k)}(R)D_{M'''M}^{(J)}(R)dR.\end{aligned}$$

La integral requerida se puede obtener a partir de la ecuación (12.164b) siguiendo un procedimiento similar al utilizado para llegar al teorema de Gaunt. Se obtiene

$$\int D_{M'M}^{(J)*}(R)D_{q',q}^{(k)}(R)D_{N'N}^{(J')}(R)dR = \frac{1}{2J'+1}\,(kJ'q'N'|JM')\,(kJ'qN|JM)\int dR. \tag{12.184}$$

Al insertar este resultado en la igualdad anterior y simplificar se llega a

$$\begin{aligned}&\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle \\ &= \frac{1}{2J+1}\sum_{q'}\sum_{M''}\sum_{M'''} \langle \beta J'M''|\, T_{q'}^{(k)}(R)\,|\alpha JM'''\rangle\,(kJq'M'''|J'M'')\,(kJqM|J'M')\,,\end{aligned}$$

es decir,

$$\begin{aligned}\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle &= (kJqM|J'M') \\ &\quad \times \sum_{q'}\sum_{M''}\sum_{M'''} \frac{1}{2J+1}\,\langle \beta J'M''|\, T_{q'}^{(k)}(R)\,|\alpha JM'''\rangle\,(kJq'M'''|J'M'')\,,\end{aligned} \tag{12.185}$$

resultado que suele escribirse en la forma abreviada

$$\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle = \langle \beta J'\|\, T^{(k)}\,\|\alpha J\rangle\,(JkMq|J'M')\,, \tag{12.186}$$

en donde $\langle \beta J'|\,\big|T^{(k)}\big|\,|\alpha J\rangle$ es el *elemento de matriz reducido* (de $T^{(k)}$), y su valor se puede obtener comparando con (12.185). Éste es el teorema buscado y su importancia radica en que el elemento de matriz reducido no depende de M o M'; en otras palabras, toda la dependencia angular del elemento de matriz $\langle \beta J'M'|\, T_q^{(k)}\,|\alpha JM\rangle$

está contenida en el coeficiente C-G de (12.186). Vemos además que este elemento de matriz es diferente de cero sólo si se cumple que $q + M = M'$ y simultáneamente los momentos J, J', k satisfacen la relación del triángulo. Éstas son las reglas de selección para el operador $T_q^{(k)}$.

Como ejemplo simple de uso del teorema de Wigner-Eckart consideremos el elemento de matriz de un operador escalar $T_0^{(0)}$. Como $(J0M0|J'M') = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}$, resulta

$$\langle \beta J'M'| \, T_0^{(0)} \, |\alpha JM\rangle = \langle \beta J' \| \, T^{(0)} \, \| \alpha J\rangle \, \delta_{JJ'}\delta_{MM'}, \tag{12.187}$$

que muestra que este elemento de matriz es diagonal en los índices angulares y no depende de M.

Un segundo ejemplo simple lo ofrece la fórmula de Gaunt (12.165b), que podemos reescribir con la ayuda de (12.186) en la forma

$$\begin{aligned} \langle l_2 m_2| \, Y_l^m \, |l_1 m_1\rangle &= \langle l_2 \| \, Y_l \, \| l_1\rangle \, (l_1 l m_1 m | l_2 m_2) \\ &= \sqrt{\frac{(2l_1+1)\,(2l+1)}{4\pi\,(2l_2+1)}} (l_1 l 00 | l_2 0)(l_1 l m_1 m | l_2 m_2), \end{aligned} \tag{12.188}$$

lo que muestra que esta fórmula no es sino un ejemplo del teorema de Wigner-Eckart, que determina a su vez el elemento de matriz reducido de los armónicos esféricos.

Como un ejemplo final de uso del teorema de Wigner-Eckart veremos el caso de un operador vectorial. Al aplicar el teorema a J_q y despejar se obtiene

$$(J1Mq|J'M') = \frac{\langle \beta J'M'| \, J_q \, |\alpha JM\rangle}{\langle \beta J' \| \, \mathbf{J} \, \| \alpha J\rangle},$$

resultado que sustituido en (12.186) y aplicado a un operador vectorial arbitrario conduce a

$$\langle \beta j'm'| \, A_q \, |\alpha jm\rangle = \frac{\langle \beta J' \| \, \mathbf{A} \, \| \alpha J\rangle}{\langle \beta J' \| \, \mathbf{J} \, \| \alpha J\rangle} \, \langle \beta j'm'| \, J_q \, |\alpha jm\rangle \, . \tag{12.189}$$

En otras palabras, toda la dependencia angular de $\langle \beta j'm'| \, A_q \, |\alpha jm\rangle$ está determinada por el elemento de matriz $\langle \beta j'm'| \, J_q \, |\alpha jm\rangle$ y es la misma para *todos* los operadores vectoriales. Para continuar tomamos en cuenta que el factor que contiene los elementos de matriz reducidos no depende de la proyección m, por lo que podemos usar (12.189) para escribir

$$\begin{aligned} \sum_q \sum_{m''} \langle \beta j'm'| \, A_q \, |\alpha jm''\rangle \, \langle \alpha jm''| \, J_q \, |\alpha jm\rangle &= \langle \beta j'm'| \, \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \, |\alpha jm\rangle \\ &= \frac{\langle \beta J' \| \, \mathbf{A} \, \| \alpha J\rangle}{\langle \beta J' \| \, \mathbf{J} \, \| \alpha J\rangle} \\ &\quad \times \sum_q \sum_{m''} \langle \beta j'm'| \, J_q \, |\alpha jm''\rangle \\ &\quad \times \langle \alpha jm''| \, J_q \, |\alpha jm\rangle \, , \end{aligned}$$

es decir

$$\langle \beta j'm'| \, \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \, |\alpha jm\rangle = \frac{\langle \beta J' \| \, \mathbf{A} \, \| \alpha J\rangle}{\langle \beta J' \| \, \mathbf{J} \, \| \alpha J\rangle} \, \langle \beta j'm'| \, \mathbf{J}^2 \, |\alpha jm\rangle \, . \tag{12.190}$$

Utilizamos este resultado para eliminar los elementos de matriz reducidos de la ecuación (12.189), lo que da

$$\langle \beta j' m' |\, A_q \,| \alpha j m \rangle = \frac{\langle \beta j' m' |\, \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \,| \alpha j m \rangle}{\langle \beta j' m' |\, \mathbf{J}^2 \,| \alpha j m \rangle} \langle \beta j' m' |\, J_q \,| \alpha j m \rangle ,$$

es decir, considerando que $\langle \beta j' m' |\, \mathbf{J}^2 \,| \alpha j m \rangle = \hbar^2 j(j+1)\delta_{\alpha\beta}\delta_{jj'}\delta_{mm'}$,

$$\langle \alpha j m' |\, A_q \,| \alpha j m \rangle = \langle \alpha j m' |\, J_q \,| \alpha j m \rangle \frac{\langle \alpha j m |\, \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \,| \alpha j m \rangle}{\hbar^2 j(j+1)}. \tag{12.191}$$

Este resultado muestra que los elementos de las matrices de $\mathbf{A}$ en el subespacio (αj) son los mismos que los de las proyecciones de $\mathbf{J}\,(\mathbf{J}\cdot\mathbf{A})\,/\hbar^2 j(j+1)$ en el mismo subespacio.[28] El sentido de la ecuación (12.191) lo podemos entender como sigue. Supóngase un sistema con simetría esférica, en el que se conserva el momento angular $\mathbf{J}$. En este caso el vector $\mathbf{J}$ fija la única dirección de referencia y por lo tanto el valor esperado de un vector $\mathbf{A}$ arbitrario, si es diferente de cero, debe corresponder a $\mathbf{J}$, es decir, $\langle \mathbf{A} \rangle = C\mathbf{J}$; de aquí se sigue que $\langle \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \rangle = C\mathbf{J}^2$, lo que da $C = \langle \mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{J}} \rangle / J^2$. Al sustituir queda $\langle A_\alpha \rangle = \langle J_\alpha \rangle \langle \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \rangle / \langle J^2 \rangle$, que es el contenido de la ecuación (12.191). Tendremos oportunidad de utilizar el teorema en su forma (12.191) en la sección 15.3 para estudiar el efecto Zeeman anómalo.

Es frecuente darle a la ecuación (12.189) una forma ligeramente diferente, que se obtiene de la siguiente manera. Aplicamos el teorema de Wigner-Eckart al operador $\hat{J}_z = \hat{J}_0$ con $J = J', M = M' = J$,

$$\langle \beta J J |\, J_z \,| \alpha J J \rangle = \langle \beta J \|\, \mathbf{J} \,\| \alpha J \rangle \, (J1J0|JJ) .$$

Utilizando las reglas de recurrencia para los coeficientes C-G puede verificarse que $\sqrt{2J}\,(J1J,-1|J,J-1) = \sqrt{2}\,(J10|JJ)$; esto permite escribir la condición de normalización de los C-G requeridos en la forma $|(J1J0|JJ)|^2\,(1+1/J) = 1$, lo que da $(J1J0|JJ) = \sqrt{J/(J+1)}$. Por lo tanto,

$$\langle \beta j' \|\, \mathbf{J} \,\| \alpha j \rangle = \sqrt{\frac{j+1}{j}} \langle \beta j j |\, J_z \,| \alpha j j \rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)}\delta_{\alpha\beta}\delta_{jj'}. \tag{12.192}$$

Al insertar este resultado en (12.189) se obtiene finalmente

$$\langle \beta j' m' |\, A_q \,| \alpha j m \rangle = \frac{\langle \beta j' \|\, \mathbf{A} \,\| \alpha j \rangle}{\hbar\sqrt{j(j+1)}} \langle j m' |\, J_q \,| j m \rangle . \tag{12.193}$$

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 12.1. *Obtenga las reglas de selección angulares para transiciones dipolares eléctricas utilizando las componentes esféricas del momento dipolar.*

[28] Una forma esquemática mnemotécnica más clara de escribir el resultado anterior es $\mathbf{A}\,\langle \mathbf{J}^2 \rangle \sim \mathbf{J}\,\langle \mathbf{A}\cdot\mathbf{J} \rangle$.

Solución. Nos interesa averiguar los valores de j_i, m_i y j_f, m_f para los cuales el elemento de matriz angular del momento dipolar eléctrico entre el estado inicial $|j_i m_i\rangle$ y el final $|j_f m_f\rangle$

$$\mathbf{d}_{fi} = e\,\langle j_f m_f|\,\frac{\mathbf{r}}{r}\,|j_i m_i\rangle \tag{1}$$

es diferente de cero. Por tratarse de un vector, el operador $\mathbf{r}/r$ lo podemos escribir como el armónico esférico Y_1^m, con componentes esféricas ($c = \sqrt{3/4\pi}$):

$$Y_1^1(\hat{\mathbf{r}}) = cx_1, \qquad Y_1^0(\hat{\mathbf{r}}) = cx_0, \qquad Y_1^{-1}(\hat{\mathbf{r}}) = cx_{-1}, \tag{2}$$

y el elemento de matriz requerido se sigue directamente de una aplicación del teorema de Gaunt, ecuación (12.165*b*),

$$\langle j_f m_f|\,Y_1^m\,|j_i m_i\rangle = \sqrt{\frac{3\,(2j_i+1)}{4\pi\,(2j_f+1)}}(1j_i00|j_f0)(1j_i m_i m|j_f, m_f). \tag{3}$$

Las reglas de selección quedan determinadas por las condiciones para las cuales los coeficientes C-G involucrados son diferentes de cero. De la regla del triángulo aplicada al primero de ellos se sigue que debe cumplirse

$$j_f - j_i = \pm 1. \tag{4a}$$

Del segundo se sigue que

$$m_f - m_i = m = 0, \pm 1. \tag{4b}$$

En el capítulo 13 se aplicarán estas reglas de selección.

Problema ilustrativo 12.2. *Obtenga la eigenfunción del operador $\hat{L}_x$ que corresponde al eigenvalor* 0*, cuando $l = 1$.*

Solución. La ecuación por resolver es

$$\hat{L}_x\psi = 0. \tag{1}$$

con ψ una eigenfunción del operador $\hat{L}^2$ con eigenvalor $l = 1$. Por lo tanto, escribimos ψ en la forma

$$\psi = aY_1^1 + bY_1^0 + cY_1^{-1}.$$

Al aplicar a esta expresión por separado los operadores de ascenso y descenso y observar que $\hat{L}_x = (1/\sqrt{2})(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$, concluimos que la ecuación (1) tiene solución sólo si $b = 0, a = -c$; imponiendo además la condición de normalización queda

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_1^1 - Y_1^{-1}\right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\varphi.$$

Problema ilustrativo 12.3. *Demuestre que si las partículas se mueven por la acción de un potencial central, el flujo es puramente ecuatorial.*

Solución. En coordenadas esféricas las componentes del vector de flujo de partículas son, según se sigue de la ecuación (5.15):

$$j_r = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial r} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial r}\right), \qquad j_\theta = \frac{i\hbar}{2mr}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\theta} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right),$$

$$j_\varphi = \frac{i\hbar}{2mr\,\mathrm{sen}\,\theta}\left(\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial\varphi} - \psi^*\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right).$$

De las ecuaciones (12.63) y (12.41) se sigue que la función de onda de un problema central puede escribirse en la forma

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)e^{im\varphi}, \tag{1}$$

donde $R(r)$ y $\Theta(\theta)$ son reales; por lo tanto, la única componente del flujo no idénticamente nula es j_φ, que está dada por

$$j_\varphi = \frac{\hbar}{M}\frac{R^2(r)\Theta^2(\theta)}{r\,\mathrm{sen}\,\theta}m \tag{2}$$

(M es la masa de la partícula). Este resultado corresponde a una rotación neta promedio de las partículas alrededor del eje polar con proyección del momento angular $\hbar m$.

Problema ilustrativo 12.4. *Demuestre que en un problema central, el momento angular asociado al flujo de probabilidad, está dado por* $\langle \hat{L}_z \rangle$.[29]

Solución. El momento asociado al flujo $M\mathbf{j}(\mathbf{r})d^3x$ dentro del volumen d^3x lleva asociado el momento angular $M\mathbf{r}\times\mathbf{j}(\mathbf{r})d^3x$; en consecuencia, el momento angular medio es

$$\langle \mathbf{J} \rangle = M\int \mathbf{r}\times\mathbf{j}\,d^3r.$$

Si usamos la ecuación (2) del problema anterior y ponemos $R^2\Theta^2 = \rho$ con ayuda de la ecuación (1), vemos que sólo contribuye a $\langle \mathbf{J} \rangle$ la componente z,

$$\langle J_z \rangle = M\int (\mathbf{r}\times\mathbf{j})\cdot\hat{a}_z\,d^3r = M\int j_\varphi r\,\mathrm{sen}\,\theta\,d^3r = \hbar m\int \rho\,d^3r = \hbar m = \langle \hat{L}_z \rangle.$$

Problema ilustrativo 12.5. *Si en las desigualdades de Heisenberg-Robertson (8.71) se toma* $\hat{A} = \varphi, \hat{B} = L_z = -i\hbar(\partial/\partial\varphi)$, *se obtiene*

$$\Delta_\psi\varphi\Delta_\psi\hat{L}_z \geq \tfrac{1}{2}\hbar. \tag{1}$$

Analice la validez de esta expresión.

Solución. Como $\Delta\varphi \leq 2\pi$, para que (1) sea válida se requiere que $\Delta_\psi\hat{L}_z \geq \hbar/4\pi$, lo que se viola si se escoge ψ como una de las funciones propias $Y_l^m(\theta,\varphi)$ de L_z. Esta contradicción muestra que la desigualdad (1) es válida sólo en condiciones restringidas. La dificultad se origina en el hecho de que las desigualdades (8.70) y (8.71) se cumplen sólo si los dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son hermitianos; pero $\hat{L}_z$ es hermitiano *sólo* en el espacio de funciones de φ periódicas con periodo 2π. En efecto, de

$$\int \psi_1^*\hat{L}_z\psi_2\,d\varphi = -i\hbar\int \psi_1^*\frac{\partial\psi_2}{\partial\varphi}\,d\varphi = -i\hbar\,[\psi_1^*\psi_2]\big|_0^{2\pi} + i\hbar\int \psi_2\frac{\partial\psi_1^*}{\partial\varphi}\,d\varphi$$

se sigue que la condición de hermiticidad (ecuación (8.19)) se cumple si y sólo si el término integrado se anula, lo que sucede en general sólo si ψ_1 y ψ_2 poseen periodo 2π. En el caso anterior esta condición no se cumple, pues la función $\varphi Y_{lm}(\theta,\varphi)$ no es periódica en φ.

[29] J.-M. Lévy-Leblond, *Am. J. Phys.* **55** (1987) 146.

Para obtener una desigualdad correcta que sustituya a (1) se puede proceder de diversas maneras; una de ellas es la siguiente. Tomemos una función A periódica de φ con periodo 2π, por lo demás arbitraria; luego $A(\varphi) = A(\varphi + 2\pi)$. Como $[A, \hat{L}_z] = i\hbar A'$, de la desigualdad (8.70) obtenemos

$$\Delta_\psi A \Delta \hat{L}_z \geq \tfrac{1}{2}\hbar |\langle A' \rangle|, \tag{2}$$

es decir

$$\Delta_{A}\varphi \Delta \hat{L}_z \geq \tfrac{1}{2}\hbar, \tag{3}$$

donde

$$\Delta_{A}\varphi = \frac{\sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}}{|\langle dA/d\varphi \rangle|}.$$

Concluimos que una desigualdad del tipo Mandelstam-Tamm es la forma apropiada de desigualdad de Heisenberg para variables angulares (véase como referencia el problema ilustrativo 9.7).

Alternativamente, podemos dar una forma correcta a la ecuación (1). Para ello sustituimos φ por la función periódica $A = \varphi \bmod 2\pi$. Un desarrollo de Fourier de esta última da

$$A = \pi + i\sum_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{k} e^{ik\varphi}, \quad (k \neq 0)\,,$$

y, por tanto,

$$A' = -{\sum}' e^{ik\varphi}$$

(la prima sobre la suma significa excluir el término $k = 0$). A y A' sustituidas en la ecuación (2) dan la desigualdad buscada. Nótese que A' es altamente singular, pues para $\varphi \neq 2\pi n$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, se anula, pero para $\varphi = 2\pi n$ es igual a $\sum -1 = -\infty$. Estas singularidades son las que anulan $\langle A' \rangle$ cuando el valor esperado se calcula entre eigenestados de $\hat{L}_z$. Por lo contrario, en el cálculo inicial con $A = \varphi$ se tiene $\langle A' \rangle = 1$, y se genera la inconsistencia.

Problema ilustrativo 12.6. *Las ecuaciones (12.59) y (12.61) nos mostraron que el operador que representa a p_r no es simplemente $-i\hbar(\partial/\partial r)$, sino algo más complicado. Esto significa que la contribución de la componente radial a la energía de la partícula no es simplemente $(-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial r^2)$, como queda claramente evidenciado en la ecuación (12.57). En otras palabras, debe tenerse mucho cuidado cuando se definen los operadores en coordenadas curvilíneas, en particular, el operador de energía cinética que aparece en la ecuación de Schrödinger. Obtenga esta ecuación en un sistema de coordenadas curvilíneas arbitrario.*

Solución. La necesidad de tener cuidado al escribir la energía cinética se hace evidente al considerar la transición de la descripción en un sistema cartesiano de coordenadas a uno curvilíneo arbitrario $\{u_i\}$. Supongamos que la transformación de coordenadas contemplada es $x_k = f_k(\{u_i\})$; se sigue de aquí que

$$\dot{x}_k = \sum_i \frac{\partial f_k}{\partial u_i} \dot{u}_i \tag{1}$$

y la energía cinética resulta (se consideran varias partículas, cuyas masas pueden ser diferentes):

$$T = \frac{1}{2}\sum_k m_k \dot{x}_k^2 = \frac{1}{2}\sum_{i,j,k} m_k \frac{\partial f_k}{\partial u_i}\frac{\partial f_k}{\partial u_j}\dot{u}_i\dot{u}_j = \frac{1}{2}\sum_{i,j} g_{ij}\dot{u}_i\dot{u}_j, \tag{2}$$

en donde se ha introducido el tensor métrico de la transformación,

$$g_{ij}(u_k) = \sum_k m_k \frac{\partial f_k}{\partial u_i}\frac{\partial f_k}{\partial u_j}. \tag{2}$$

Los coeficientes de las velocidades en la última expresión de (2), que desempeñan el papel de masas efectivas, son ahora función de las coordenadas. Si se desea cuantizar esta expresión se tiene el problema de la indefinición del orden en que deben aparecer las potencias de las u_i y el factor $\dot{u}_i$ en (1), por ejemplo. La forma más simple de proceder es expresar el problema en coordenadas cartesianas, cuantizar, para retornar después de efectuada la cuantización al sistema de coordenadas curvilíneas.

Para la escritura correcta de la ecuación de Schrödinger basta, sin embargo, tomar la forma correcta del operador laplaciano en el sistema de coordenadas deseado, para escribir la energía cinética precisamente en la forma (2), en donde las componentes del tensor métrico están dadas por la estructura del cuadrado del elemento de línea en el sistema de coordenadas de interés,

$$ds^2 = \sum_{i,j} g_{ij}\, du_i\, du_j, \qquad T = \frac{1}{2}m\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\sum_{i,j} g_{ij}\dot{u}_i\dot{u}_j. \tag{4}$$

Si g representa el determinante de la matriz $g_{ij}(u_s)$, $g = \det g_{ij}(u_s)$, y la matriz inversa es $(g_{ij})^{-1} = g^{ij}$, el laplaciano en el sistema de coordenadas u_k es (cualquiera que sea el número de dimensiones; si hay N partículas iguales, la suma corre hasta $3N$):

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial u_i}\left(\sqrt{g}g^{ij}\frac{\partial}{\partial u_j}\right). \tag{5}$$

La energía cinética es simplemente $T = -(\hbar^2/2m)\nabla^2$.

El descrito fue precisamente el método que se empleó en la sección 12.3 para escribir el hamiltoniano en coordenadas esféricas. En efecto, para este sistema de coordenadas se tiene

$$ds^2 = dr^2 + r^2\, d\theta^2 + r^2 \operatorname{sen}^2\theta\, d\varphi^2 = \sum_{i,j} g_{ij}\, du_i\, du_j, \tag{6}$$

de donde se sigue que la matriz g del tensor métrico es diagonal, con elementos

$$g_{11} = 1, \qquad g_{22} = r^2, \qquad g_{33} = r^2\operatorname{sen}^2\theta, \qquad g_{12} = g_{13} = g_{23} = 0.$$

Esto da

$$g^{11} = 1, \quad g^{22} = r^{-2}, \quad g^{33} = (r\operatorname{sen}\theta)^{-2}, \quad g^{12} = g^{13} = g^{23} = 0, \quad g = r^4\operatorname{sen}^2\theta.$$

La sustitución de estos valores en la expresión para el laplaciano conduce directamente a la ecuación (12.56). La ecuación de Schrödinger para partículas de la misma masa en el sistema de coordenadas curvilíneas u_k es entonces

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\sqrt{g}}\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial u_i}\left(\sqrt{g}g^{ij}\frac{\partial}{\partial u_j}\right)\psi + V(u_i)\psi. \tag{7}$$

PROBLEMA ILUSTRATIVO 12.7. *Demuestre que el estado entrelazado de dos partículas de espín* $1/2$

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\left(1+|\lambda|^2\right)^{1/2}}\left[|+\rangle|-\rangle + \lambda|-\rangle|+\rangle\right] \tag{A}$$

es un escalar (es decir, invariante frente a rotaciones) si y sólo si $\lambda = -1$*, que es la combinación antisimétrica frente al intercambio de partículas. La importancia de los estados entrelazados quedará en claro más adelante (v.g. en el capítulo 16).*

Solución. Consideremos una nueva base $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$, cuyos ejes están orientados con ángulos θ, φ respecto de la base original $|+\rangle$, $|-\rangle$. La matriz que describe esta rotación tiene la forma dada por la ecuación (9.73) (con la sustitución $\mathbf{L} \to \mathbf{S} = \hbar\sigma/2$), y la podemos escribir en la forma

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} a & b \\ b^* & -a \end{pmatrix}, \qquad a = \cos\frac{\theta}{2}, \quad b = \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}. \tag{1}$$

Por lo tanto

$$|\alpha\rangle = \hat{T}|+\rangle = a|+\rangle + b^*|-\rangle, \tag{2a}$$
$$|\beta\rangle = \hat{T}|-\rangle = b|+\rangle - a|-\rangle. \tag{2b}$$

Al invertir queda

$$|+\rangle = a|\alpha\rangle + b^*|\beta\rangle, \tag{3a}$$
$$|-\rangle = b|\alpha\rangle - a|\beta\rangle. \tag{3b}$$

Sustituimos estos resultados en la expresión para $|\Psi\rangle$ (con $N_\lambda = \left(1+|\lambda|^2\right)^{-1/2}$) y rearreglamos, para obtener

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_\lambda &= N_\lambda\left[|+\rangle|-\rangle + \lambda|-\rangle|+\rangle\right] \\ &= N(1+\lambda)\left[ab|\alpha\rangle|\alpha\rangle - ab^*|\beta\rangle|\beta\rangle\right] \\ &\quad + N\left[\left(|b|^2 - \lambda a^2\right)|\beta\rangle|\alpha\rangle - \left(a^2 - \lambda|b|^2\right)|\alpha\rangle|\beta\rangle\right]. \end{aligned} \tag{4}$$

Para $\lambda = -1$ esta expresión se simplifica considerablemente y se reduce a ($a^2 + |b|^2 = 1$):

$$|\Psi\rangle_{-1} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[|\beta\rangle|\alpha\rangle - |\alpha\rangle|\beta\rangle\right], \tag{5}$$

que tiene exactamente la forma inicial de la $|\Psi\rangle$ para $\lambda = -1$. Esta invariancia muestra que en la expresión (A) para el caso $\lambda = -1$ (pero *sólo* para este valor de λ) la orientación de los ejes que definen los estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$ es totalmente arbitraria. En otras palabras, el vector $|\Psi\rangle_{-1}$ de la ecuación (5) *no contiene ninguna información* respecto de lo que debe entenderse por eje Oz, digamos, y todas las direcciones son equivalentes. Esto es lo que significa que $|\Psi\rangle_{-1}$ sea un escalar frente a rotaciones.

Problemas

12. 1. Compruebe a partir de la definición $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ que los operadores de momento angular $\hat{L}_i$, $i = 1, 2, 3$, son hermitianos.

12. 2. Derive detalladamente la ecuación (12.3).

12. 3. Calcule el coeficiente de normalización de los armónicos esféricos Y_l^m definidos con la ecuación (12.52).

12. 4. Demuestre que el momento orbital total de un sistema de dos partículas puede expresarse en términos de las variables CM y relativas en la forma

$$\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{R} \times \hat{\mathbf{P}} + \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}},$$

donde

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \qquad \hat{\mathbf{p}} = m\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{m_1} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{m_2}\right), \qquad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$
$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2}{M}, \qquad \hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2, \qquad M = m_1 + m_2.$$

12. 5. Demuestre que los momentos angulares relativo y CM del problema anterior son independientes y satisfacen las relaciones canónicas de conmutación. Demuestre además que estas últimas se pueden escribir en la forma

$$\hat{\mathbf{L}}_{CM} \times \hat{\mathbf{L}}_{CM} = i\hbar\hat{\mathbf{L}}_{CM}, \qquad \hat{\mathbf{L}}_r \times \hat{\mathbf{L}}_r = i\hbar\hat{\mathbf{L}}_r.$$

Explique si es posible clasificar los estados angulares de dos partículas mediante los números cuánticos $\mathbf{L}_{CM}^2$, L_{CMz}, $\mathbf{L}_r^2$, L_{rz}.

12. 6. Muestre que si

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right),$$

las siguientes expresiones son correctas:

$$\hat{p}_r^2 = \frac{1}{r^2}[(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}})^2 - i\hbar(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}})], \qquad \hat{p}_r = \frac{1}{r}(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}} - i\hbar).$$

12. 7. Demuestre que $\hat{p}_r$ es el momento canónico conjugado de la variable r, es decir, que se cumple

$$[r, \hat{p}_r] = i\hbar.$$

12. 8. Demuestre que no existe solución en el problema de valores propios $\hat{p}_r R(r) = \alpha R(r)$ que satisfaga la condición $\lim_{r\to 0} rR(r) = 0$. ¿Qué se concluye de aquí?

12. 9. Compruebe que

$$[\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}, \mathbf{r}] = -i\hbar\,(\hat{\mathbf{n}}\times\hat{\mathbf{r}}), \qquad [\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar(\hat{\mathbf{n}}\times\hat{\mathbf{p}}), \qquad [\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{L}}] = -i\hbar(\hat{\mathbf{n}}\times\hat{\mathbf{L}}).$$

En las expresiones anteriores $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario constante en dirección arbitraria.

12. 10. Demuestre que

$$\hat{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}}\times\hat{\mathbf{p}} = 2i\hbar\hat{\mathbf{p}}, \qquad [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{L}}^2] = i\hbar(\hat{\mathbf{L}}\times\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\times\hat{\mathbf{L}}).$$

12. 11. Deduzca detalladamente las relaciones de conmutación (12.74) - (12.76) y demuestre la validez de las ecuaciones (12.77) y (12.78).

12. 12. Demuestre que si un operador conmuta con $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$, necesariamente conmuta con $\hat{\mathbf{L}}^2$.

12. 13. Obtenga los elementos de matriz de $\hat{J}_x$ y $\hat{J}_y$ a partir de los de los operadores de ascenso y descenso $\hat{J}_+$ y $\hat{J}_-$.
12. 14. Obtenga detalladamente las matrices de Pauli.
12. 15. Demuestre que las matrices de Pauli anticonmutan ($\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = -\hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i$) y compruebe que esta propiedad se debe a que para el caso específico de espín $1/2$ se cumple que $S_\pm^2 = 0$.
12. 16. Demuestre que las matrices de Pauli cumplen la siguiente condición, que también les es específica:

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j = \mathbb{I}\delta_{ij} + i\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k.$$

12. 17. Demuestre que las tres matrices de Pauli $\hat{\sigma}_i$ y la matriz unidad $\hat{\sigma}_0 = \left(\begin{smallmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{smallmatrix}\right) = \mathbb{I}$, forman una base completa para la representación de las matrices complejas de dimensión 2×2.
12. 18. Demuestre que los operadores de proyección $\hat{P}_+$ y $\hat{P}_-$ construidos en el problema ilustrativo 10.3 son ortogonales.
12. 19. Obtenga las matrices que representan a los operadores de momento angular para $j = 1$ y $j = 3/2$.
12. 20. Si $\hat{\mathbf{n}}$ es un vector unitario constante con cosenos directores l, m, n respecto de los ejes Ox, Oy, Oz, respectivamente, demuestre que

$$\hat{\sigma}_{\mathbf{n}} = \mathbf{n}\cdot\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} n & l - im \\ l + im & -n \end{pmatrix}, \qquad (\mathbf{n}\cdot\hat{\sigma})^2 = \mathbb{I}.$$

Confirme que los valores propios de $\hat{\sigma}_{\mathbf{n}}$ son ± 1. ¿Qué significa esto?
12. 21. Demuestre que las matrices $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_y$ se pueden escribir en la forma en la ecuación (12.102):

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & c_l & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ c_l & 0 & c_{l-1} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & c_{l-1} & 0 & c_{l-2} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_{l-2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & c_{-l+1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & c_{-l+1} & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -ic_l & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ ic_l & 0 & -ic_{l-1} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & ic_{l-1} & 0 & -ic_{l-2} & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & ic_{l-2} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & -ic_{-l+1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & ic_{-l+1} & 0 \end{pmatrix}.$$

En estas expresiones, $c_s = \sqrt{(l+s)(l-s+1)}$.
12. 22. Complete el argumento presentado en el texto, que permite concluir que sólo si se cumple la condición $\hat{\mathbf{L}}|\psi\rangle = 0$, es decir, si $\langle\hat{L}_x\rangle = \langle\hat{L}_y\rangle = \langle\hat{L}_z\rangle = 0$, las tres componentes de $\hat{L}$ están bien definidas.
12. 23. Demuestre la fórmula (12.126).
12. 24. Demuestre la fórmula (12.134*c*).
12. 25. Complete el cálculo de los coeficientes de acoplamiento que aparecen en el cuadro 12.1.
12. 26. Calcule de manera directa los coeficientes de Clebsch-Gordan para el acoplamiento de los momentos angulares $1/2$ y 1. Compare sus resultados con los del cuadro 12.1.

12. 27. Obtenga el determinante del sistema de ecuaciones (12.136), demuestre que es independiente de m_1, y que se anula si y sólo si $j = j_1 \pm 1/2$.
12. 28. Extraiga del cuadro 12.1 los coeficientes de Clebsch-Gordan para el acoplamiento de dos espines $1/2$ y construya las correspondientes funciones de estado del singulete y del triplete.
12. 29. Compruebe explícitamente que los estados (12.138)-(12.141) son ortogonales.
12. 30. Complete el argumento del texto para demostrar la relación del triángulo entre el momento angular total j y los dos momentos j_1 y j_2 que se acoplan para producirlo.
12. 31. Justifique la fórmula

$$\hat{J}_+|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle = \left(\hat{J}_{1+}|j_1m_1\rangle\right)|j_2m_2\rangle + |j_1m_1\rangle\left(\hat{J}_{2+}|j_2m_2\rangle\right),$$

donde $\hat{J}_+ = \hat{J}_{1+} + \hat{J}_{2+}$.
12. 32. El máximo momento angular radiado por unidad de tiempo por un dipolo clásico es $M = (4/3\omega c^3)\langle\ddot{\mathbf{d}}^2\rangle_t$, donde $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ es el momento dipolar. Muestre que si este resultado se reinterpreta cuánticamente, en forma análoga a la usada en el capítulo 9 con la energía radiada, resulta que $M = \hbar A$, donde A es el coeficiente A de Einstein apropiado. Esto se interpreta en la teoría cuántica como resultado de que cada fotón emitido posee (o porta) un momento angular (espín) de valor $\hbar$.

Problemas adicionales

12. 1. Determine la relación entre el momento angular definido en dos diferentes sistemas inerciales de referencia cuando:

a) los sistemas se encuentran en reposo relativo, con orígenes separados por una distancia $\mathbf{a}$;
b) los sistemas se mueven con velocidad relativa constante $\mathbf{V}$.

12. 2. Resuelva el problema 12.26, pero aplicando el operador de ascenso al estado que corresponde a la m más baja posible.
12. 3. Demuestre que cualquier función que depende sólo de r es eigenfunción de $\hat{L}_z$ y $\hat{\mathbf{L}}^2$ con ambos eigenvalores iguales a cero, y que cualquier función $g(z, r)$ es eigenfunción de $\hat{L}_z$ con eigenvalor cero. Determine la función propia del operador $\hat{L}_x$ que corresponde al valor propio nulo y momento angular 1.
12. 4. El electrón tiene un espín (momento angular intrínseco) de valor $\hbar/2$. Muestre que el modelo clásico que considera el electrón como una distribución esférica uniforme de masa con un radio igual a su radio clásico ($= e^2/mc^2$) girando sobre sí mismo es insostenible, al menos dentro de un tratamiento no relativista.
12. 5. Demuestre que

$$\left[\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2\right] = \left[\hat{J}_2^2, \hat{J}_3^2\right] = \left[\hat{J}_3^2, \hat{J}_1^2\right].$$

Muestre que para los estados con $J = 0, 1/2$ estos conmutadores se anulan.
12. 6. Demuestre que en un estado con $\hat{J}_3$ bien definida, $\langle\hat{J}_1\rangle = \langle\hat{J}_2\rangle = 0$.
12. 7. Determine la expresión para las eigenfunciones de los operadores $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{L}_z$ en el espacio momental.
12. 8. Dado que los operadores $\hat{S}_i$ son las componentes de un vector, se transforman bajo rotaciones siguiendo las leyes de los vectores. Por ejemplo, bajo una rotación alrededor del eje Oz por un ángulo θ que realiza la transformación $\hat{S} \to \hat{S}'$, se tiene

$$\hat{S}'_x = \hat{S}_x\cos\theta + \hat{S}_y\,\text{sen}\,\theta, \qquad \hat{S}'_y = -\hat{S}_x\,\text{sen}\,\theta + \hat{S}_y\cos\theta, \qquad \hat{S}'_z = \hat{S}_z.$$

Utilice las reglas de conmutación para $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ y $\hat{S}_z$ para demostrar que las componentes transformadas $\hat{S}'_x$, $\hat{S}'_y$ y $\hat{S}'_z$ satisfacen precisamente las mismas reglas.

12. 9. Un momento angular orbital $\mathbf{L}$ se acopla a un espín $\mathbf{S}$ para producir un estado de momento angular total $\mathbf{J}$. Determine qué ángulos entre los vectores $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$ son permitidos por las reglas cuánticas.

12. 10. La proyección del espín de un electrón sobre un cierto eje Oz es $\hbar/2$ con seguridad. Determine la probabilidad de que la proyección de este espín sobre un cierto eje Oz$'$ tenga el valor $\hbar/2$ o $-\hbar/2$, así como el valor medio de esta proyección.

12. 11. Demuestre que las matrices $\hat{J}_i$ para momento angular 1 (ecuaciones (12.111)) poseen la propiedad $\hat{J}_i^3 = \hbar^2 \hat{J}_i$ (que se puede escribir en la forma alternativa $\hat{J}_i(\hat{J}_i + \hbar)(\hat{J}_i - \hbar) = 0$). ¿Cuál es la forma más general de un operador como función de una de las $\hat{J}_i$, para momento angular 1? Las matrices de Pauli cumplen con $\hat{\sigma}_i^2 = \mathbb{I}$; las de momento angular (o espín) 1 cumplen con $\hat{\sigma}_i^3 = \hat{\sigma}_i$, donde se puso $\hat{J}_i = \hbar\hat{\sigma}_i$. ¿Cuál es la regla general?

12. 12. Demuestre que los vectores

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+\cos\theta)\, e^{-i\varphi} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{sen}\theta \\ \frac{1}{2}(1-\cos\theta)\, e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{sen}\theta e^{-i\varphi} \\ \cos\theta \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{sen}\theta e^{i\varphi} \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1-\cos\theta)\, e^{-i\varphi} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{sen}\theta \\ \frac{1}{2}(1+\cos\theta)\, e^{i\varphi} \end{pmatrix}$$

son los eigenvectores de momento angular 1, con eigenvalores 1, 0, -1 respectivamente.

12. 13. Considere un sistema de momento angular 1 representado por el vector de estado

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{26}} \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ -3 \end{pmatrix}.$$

¿Cuál es la probabilidad de que una medición de $\hat{L}_x$ arroje el valor cero?

12. 14. ¿Es posible que un fotón decaiga espontáneamente en dos fotones? ¿Y en tres fotones?

12. 15. Considere un ion con espín 1 caracterizado por el hamiltoniano

$$\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + E\left(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2\right),$$

con D y E constantes, $D \gg E$. Determine los niveles de energía.

12. 16. Un deuterón es un sistema de espín 1. ¿Cuáles son los posibles estados de espín y momento angular total de dos deuterones en un estado de momento angular orbital L?

12. 17. En un problema de partículas sin espín que se mueven en un potencial central, $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ es una función propia del hamiltoniano que corresponde al momento angular l y proyección de éste sobre el eje Oz igual a m (en unidades de $\hbar$). Pruebe que

$$\psi' = e^{i\alpha\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{L}}/\hbar}\psi_{nlm}(\mathbf{r})$$

es función propia del hamiltoniano con el mismo momento angular total l, independientemente del valor de α y de la orientación del eje $\hat{\mathbf{n}}$. ¿Es también estado propio de $\hat{L}_z$?

12. 18. Considere partículas que se mueven en el plano xOy bajo la acción del potencial parabólico $m\omega^2 r^2/2$. Construya superposiciones de estados $|n_x, n_y\rangle$ que correspondan a la misma energía y que sean funciones propias de $\hat{L}_z$, para $n = 0$, 1, 2.

12. 19. Demuestre que $\hat{O}_{1/2} = \hat{\mathbf{S}}^2 - (3/2)\,(3/2+1)$ es un proyector de estados de espín $1/2$ (se tomó $\hbar = 1$).

12. 20. Demuestre que el operador $\hat{P}_\sigma = (1/2)\,(1 + \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)$ satisface la regla

$$\hat{\sigma}_1 \hat{P}_\sigma = \hat{P}_\sigma \hat{\sigma}_2$$

y deduzca de esta ecuación que $\hat{P}_\sigma$ es el operador de intercambio de espín, es decir, que

$$\hat{P}_\sigma \psi\,(1,2) = \psi\,(2,1)\,,$$

donde $\psi\,(2,1)$ es cualquier función que depende de las coordenadas de espín de las partículas 1 y 2.

12. 21. Sabiendo que la traza de un tensor es invariante frente a rotaciones, demuestre que todo tensor de segundo rango T_{ij}, $i, j = 1, 2, 3$ (nueve componentes) puede descomponerse en un escalar (un componente), un vector (tensor antisimétrico, tres componentes) y un tensor simétrico de traza nula (cinco componentes). Esta separación equivale a una descomposición del espacio producto tensorial $3 \otimes 3$ en las representaciones irreducibles $1 \oplus 3 \oplus 5$ con momento angular $0, 1, 2$, respectivamente.

12. 22. Construya explícitamente las matrices de rotación $\mathbf{D}^{(j)}_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma)$ para $j = 1/2$ y para $j = 1$.

12. 23. Las matrices de momento angular de un cierto sistema contienen 256 hileras y columnas; los valores propios de $\hat{L}_z$ y el número de veces que aparecen cada uno son los dados en la lista:

valor propio:	0	$\pm\frac{1}{2}$	±1	$\pm\frac{3}{2}$	±2;
número de veces:	70	56	28	8	1.

Determine los 256 valores propios de $\hat{\mathbf{L}}^2$.

12. 24. Considere un espacio de Hilbert bidimensional y demuestre que:

a) Cada estado es eigenestado de algún operador $\hat{\sigma}_{\hat{\mathbf{n}}}$, donde $\hat{\mathbf{n}}$ apunta en una dirección apropiada. Esto se debe a que cada estado puede transformarse en el estado $|+\rangle$ mediante una transformación unitaria. Pero en un espacio bidimensional, cualquier transformación unitaria representa una rotación, pues los grupos de transformación SU(2) y R(3) son isomorfos.

b) Cada observable tiene la forma $\hat{A} = a_0 \mathbb{I} + \mathbf{a} \cdot \sigma$, con a_0 y a_i reales, y un conjunto de observables $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$, ... es mutuamente conmutativo si y sólo si los vectores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$, ... son todos paralelos.

c) Todos los observables que conmutan con un observable $\hat{A}$ no trivial conmutan necesariamente entre sí.

d) Cada observable $\hat{A}$ puede tener sólo dos valores propios, que son $a_0 \pm |\mathbf{a}|$.

12. 25. Una variable dinámica $\hat{\mathbf{V}}$ es un operador vectorial si sus tres componentes cartesianas $\hat{V}_i$ satisfacen las siguientes relaciones de conmutación:

$$\left[\hat{J}_x, \hat{V}_x\right] = 0, \qquad \left[\hat{J}_x, \hat{V}_y\right] = i\hbar \hat{V}_z, \qquad \left[\hat{J}_x, \hat{V}_z\right] = -i\hbar \hat{V}_y,$$

y sus permutaciones cíclicas, lo que puede escribirse como

$$\left[\hat{J}_i, \hat{V}_j\right] = i\varepsilon_{ijk} \hat{V}_k.$$

Observe que ésta es una generalización natural de las relaciones de conmutación para los operadores de momento angular, que aquí reaparecen por tratarse de un operador

vectorial. Esta definición garantiza que el valor esperado de $\hat{V}_i$ se transforme frente a una rotación como las respectivas componentes de un vector.

Demuestre que $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{p}}$, $\hat{\mathbf{J}}$ son operadores vectoriales y que no lo son expresiones como $\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ o $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ (éstos son operadores escalares), pero sí lo pueden ser $\hat{\mathbf{r}}\times\hat{\mathbf{p}}$, etc. Muestre que un operador vectorial cumple las siguientes reglas de conmutación:

$$\left[\hat{J}_+,\hat{V}_+\right]=0,\qquad \left[\hat{J}_+,\hat{V}_-\right]=2\hbar\hat{V}_z,\qquad \left[\hat{J}_-,\hat{V}_+\right]=-2\hbar\hat{V}_z,\qquad \left[\hat{J}_-,\hat{V}_-\right]=0.$$

Demuestre además que se cumple

$$\left[\hat{\mathbf{J}}^2,\hat{\mathbf{V}}\right]=i\left(\hat{\mathbf{V}}\times\hat{\mathbf{J}}-\hat{\mathbf{J}}\times\hat{\mathbf{V}}\right).$$

Si $\psi'=\hat{U}\psi$ representa el estado alcanzado después de efectuarse una rotación infinitesimal con el operador $\hat{U}=1-i\varepsilon\cdot\mathbf{J}/\hbar$, demuestre que para un operador vectorial $\hat{\mathbf{A}}$, se puede escribir $\langle\hat{A}_i\rangle'=\sum_j R_{ij}\langle\hat{A}_j\rangle$ y determine R_{ij}. La generalización de este resultado permite definir un operador tensorial (de segundo rango) $\mathbf{T}$ como aquel cuyas componentes cartesianas se transforman según la ley

$$\hat{T}'_{ij}=\sum_{kl}R_{ik}R_{jl}\hat{T}_{kl},$$

y así sucesivamente. En particular, un escalar posee una sola componente, invariante frente a rotaciones.

12. 26. Utilizando las propiedades de transformación de un operador vectorial $\hat{\mathbf{A}}$ bajo rotaciones, demuestre que tal operador satisface la ecuación

$$\left[\hat{J}_k,\hat{A}_l\right]=i\varepsilon_{klm}\hat{A}_m.$$

12. 27. Si $\hat{\mathbf{A}}$ es un operador vectorial, demuestre que se satisface la relación

$$\left[\hat{\mathbf{J}}^2,\left[\hat{\mathbf{J}}^2,\hat{\mathbf{A}}\right]\right]=2\left(\hat{\mathbf{J}}^2\hat{\mathbf{A}}+\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{J}}^2\right)-4\hat{\mathbf{J}}\left(\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{A}}\right).$$

Utilice los resultados del problema 12.25 para demostrar el siguiente resultado, que es un caso particular del teorema de Wigner-Eckart,

$$\left\langle n'j'\,m'\mid\hat{\mathbf{A}}\mid nj\,m\right\rangle=\frac{\left\langle n'j\mid\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{A}}\mid nj\right\rangle}{j\,(j+1)}\left\langle j\,m'\mid\hat{\mathbf{J}}\mid j\,m\right\rangle.$$

12. 28. Calcule $\langle j_1\,j_2 j\,m\mid\mu\mid j_1\,j_2 j\,m\rangle$, donde $\mu=g_1\mathbf{J}_1+g_2\mathbf{J}_2$, $\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$, y $\mathbf{J}_1$ y $\mathbf{J}_2$ son dos momentos angulares independientes.

12. 29. Determine detalladamente la matriz $\hat{U}$ que aparece en la ecuación

$$\psi'=\hat{U}\psi,\quad \hat{U}=\begin{pmatrix}-1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\\ 1/\sqrt{2} & -i/\sqrt{2} & 0\end{pmatrix},$$

para pasar los armónicos esféricos de la representación cartesiana a la esférica.

12. 30. Calcule el valor esperado del operador $\frac{1}{2}(\hat{L}_x\hat{L}_y+\hat{L}_y\hat{L}_x)$ y de su cuadrado sobre un eigenestado de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_z$.

12. 31. Considere una partícula de espín 1/2 atrapada por un potencial central:

a) determine las funciones de onda que son eigenfunciones simultáneas de los operadores $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$;

b) si al hamiltoniano se le agrega un término de interacción de la forma $\gamma \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ con γ pequeña ¿cuáles son las eigenfunciones del sistema?

12. 32. Utilice la ecuación (PXII.177) para determinar las componentes esféricas del producto vectorial de dos vectores.

12. 33. Determine los coeficientes C-G que aparecen en la ecuación (PXII.178).

12. 34. Derive detalladamente la ecuación (PXII.184).

13. Potenciales centrales. El átomo de hidrógeno

13.1. Reducción del problema de dos cuerpos

Supóngase un sistema físico compuesto por dos partes en interacción; ejemplos serían un átomo hidrogenoide —es decir, un núcleo y un electrón orbital—, una molécula diatómica, etc. Éste es el problema de dos cuerpos o de dos partículas en mecánica cuántica. Su descripción estadística se hace mediante una ecuación de Schrödinger, la que escribiremos a continuación siguiendo ideas similares a las expuestas en la sección 11.7, donde vimos que el hamiltoniano del sistema se construye como la suma del hamiltoniano de cada partícula más el potencial (o hamiltoniano) de interacción. Por lo tanto, si el potencial de interacción depende sólo de la posición de las partículas, escribimos

$$\hat{H}(\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \hat{H}_1(\hat{\mathbf{p}}_1, \mathbf{r}_1) + \hat{H}_2(\hat{\mathbf{p}}_2, \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \tag{13.1}$$

Los hamiltonianos $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ a su vez pueden escribirse en la forma

$$\hat{H}_i = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, \tag{13.2}$$

en donde $\hat{\mathbf{p}}_i$ representa el momento de la i-ésima partícula. La ecuación de Schrödinger es entonces (en esta sección sólo analizaremos el caso estacionario):

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V_1(\mathbf{r}_1) + V_2(\mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]\Psi. \tag{13.3}$$

Antes de continuar es oportuno hacer la siguiente observación. En la ecuación anterior $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es una función de seis variables, tres por cada una de las partículas; en general, la función de onda resultará una función de $3N$ variables, donde N es el número de partículas. Esto significa que no es posible interpretar esta función como una onda física en el sentido convencional del término, pues si tal fuera el caso podríamos describirla en términos de sólo las tres variables que especifican el punto del espacio físico en que se le considera. Por ejemplo, por complicada que sea la fuente de una onda electromagnética, la que bien puede estar constituida por un número arbitrario de partículas, ella satisface la ecuación de onda en el espacio tridimensional (aparte del tiempo). Sin embargo, este argumento

no invalida en lo absoluto la interpretación de $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ como una amplitud de (densidad de) probabilidad, pues una densidad de probabilidad puede depender de cualquier número de variables.

Para volver al problema en consideración, vamos a limitarnos al caso de un sistema aislado, en que los potenciales V_1 y V_2 producidos por campos externos son nulos y sólo existe el potencial de interacción entre las partículas. En estas condiciones la ecuación (13.3) toma la forma

$$E\Psi = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_2} + V_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right]\Psi. \tag{13.4}$$

En general es difícil ir más adelante sin especificar las propiedades del sistema. Sin embargo, hay un caso de gran interés físico que puede analizarse con más detalle, y que ocurre cuando el potencial de interacción entre las partículas sólo depende de su posición relativa, es decir,

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \tag{13.5}$$

Para este potencial la ecuación de Schrödinger es

$$E\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right]\Psi. \tag{13.6}$$

La estructura del potencial sugiere pasar de las variables $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ a las variables relativa y de centro de masa:[1]

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \tag{13.7}$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{M}, \tag{13.8}$$

en donde M es la masa total del sistema:

$$M = m_1 + m_2.$$

De (13.7) y (13.8) se sigue de inmediato que

$$\nabla_1 = \nabla_r + \frac{m_1}{M}\nabla_R, \tag{13.9a}$$

$$\nabla_2 = -\nabla_r + \frac{m_2}{M}\nabla_R. \tag{13.9b}$$

Tomando el cuadrado de estos operadores encontramos que

$$\frac{\nabla_1^2}{m_1} + \frac{\nabla_2^2}{m_2} = \frac{\nabla_r^2}{m} + \frac{\nabla_R^2}{M}, \tag{13.10}$$

donde m es la masa reducida del sistema:

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = m_1\frac{1}{1 + \dfrac{m_1}{m_2}}. \tag{13.11}$$

[1] En la sección 18.2 se trata el problema de la eliminación de las coordenadas del CM en términos un poco más generales.

Al sustituir este resultado en la ecuación (13.6), obtenemos

$$E\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi. \tag{13.12}$$

Esta ecuación se resuelve con el método de separación de variables, pues al escribir Ψ en la forma

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \tag{13.13}$$

y descomponer la energía en dos partes:

$$E = E_R + E_r, \tag{13.14}$$

se obtiene

$$(E_R + E_r)\Phi\psi = -\frac{\hbar^2}{2M}\psi\nabla_R^2\Phi + \Phi\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi,$$

expresión que puede separarse en la pareja de ecuaciones

$$E_R\Phi(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\Phi(\mathbf{R}), \tag{13.15}$$

$$E_r\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2\psi(\mathbf{r}) + V\psi(\mathbf{r}). \tag{13.16}$$

La ecuación (13.15) se refiere al movimiento libre de una "partícula" de masa M (a este tipo de "partículas" matemáticas se les llama *cuasipartículas*), cuya posición es $\mathbf{R}$, la coordenada del centro de masa de las partículas 1 y 2; luego se trata de la ecuación para el centro de masa, que se mueve libremente con energía E_R. Este movimiento es irrelevante para nuestros propósitos y basta que pasemos a un sistema de coordenadas en que el CM esté en reposo (sistema CM) para que podamos tomar la solución trivial $E_R = 0$, $\Phi = \text{const}$.

La ecuación (13.16), por lo contrario, describe el movimiento de una cuasipartícula de masa reducida m, asociada al movimiento relativo de las partículas 1 y 2, afectada por el potencial $V(\mathbf{r})$. Ésta es la ecuación de Schrödinger para el problema de dos partículas, reducida al caso de una cuasipartícula.

Hemos tenido éxito en hacer la separación de coordenadas relativas y CM debido a que el sistema está aislado; a su vez, esto se debe a que el potencial sólo depende de la coordenada relativa $\mathbf{r}$, y el hamiltoniano resulta invariante frente a desplazamientos arbitrarios del origen de coordenadas. Por lo tanto, $\hat{H}$ conmuta con el operador de momento total $\hat{\mathbf{P}}$ (asociado al movimiento del CM) y $\hat{\mathbf{P}}$ es una integral de movimiento, que se anula en el sistema CM. De aquí se sigue que la separación del movimiento del CM se puede efectuar independientemente del número de partículas, siempre y cuando el potencial dependa sólo de sus posiciones relativas, tal como sucede en los sistemas clásicos.

De las ecuaciones de movimiento de Heisenberg aplicadas a las variables $m\mathbf{r}$ y $M\mathbf{R}$ se sigue que (véase el problema 13.1):

$$\hat{\mathbf{p}} = m\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_1}{m_1} - \frac{\hat{\mathbf{p}}_2}{m_2}\right), \tag{13.17a}$$

$$\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}}_1 + \hat{\mathbf{p}}_2. \tag{13.17b}$$

Asimismo se puede mostrar que (véase el problema 12.4):

$$\hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2 = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{L}}, \tag{13.18a}$$

en donde

$$\hat{\mathbf{L}}_{1,2} = \mathbf{r}_{1,2} \times \hat{\mathbf{p}}_{1,2}, \qquad \hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}, \qquad \hat{\mathbf{L}} = \mathbf{R} \times \hat{\mathbf{P}}. \tag{13.18b}$$

Aquí $\hat{\mathbf{p}}$ representa el momento relativo, $\hat{\mathbf{P}}$ el momento del CM, $\hat{\mathbf{L}}_1$ y $\hat{\mathbf{L}}_2$ el momento orbital de las partículas 1 y 2, respectivamente, $\hat{\mathbf{l}}$ el momento orbital del movimiento relativo y $\hat{\mathbf{L}}$, el del CM. Estas variables cumplen con las leyes cuánticas de partículas independientes, pues sus relaciones de conmutación son

$$[\hat{r}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \qquad [\hat{R}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}, \qquad [\hat{r}_i, \hat{P}_j] = [\hat{R}_i, \hat{p}_j] = 0. \tag{13.19}$$

Esto muestra que el cambio de variables de $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ a $\mathbf{R}, \mathbf{r}$ y de $\hat{\mathbf{p}}_1, \hat{\mathbf{p}}_2$ a $\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{p}}$ es una transformación canónica; este punto de vista podría haber sido empleado para efectuar la separación de variables.

En el caso de potenciales centrales, la ecuación (13.16) se puede resolver empleando las técnicas de la sección 12.3. Con $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$, en donde Y_l^m es un armónico esférico, la ecuación radial para $R(r)$ está dada por la ecuación (12.65) y es

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] R(r) = ER(r), \tag{13.20}$$

en donde hemos omitido el índice r del eigenvalor de la energía, $E = E_r$. El operador

$$\hat{p}_r = -i\hbar \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right) \tag{13.21}$$

es el momento canónico conjugado a r y $\hat{p}_r^2$ es (véase la ecuación (12.59))

$$\hat{p}_r^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) = -\frac{\hbar^2}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r. \tag{13.22}$$

Debido a la forma de $\hat{p}_r^2$ la ecuación (13.20) no es una ecuación de Schrödinger; pero se le puede dar esta estructura si se introduce una nueva función radial $u(r)$ definida como

$$u = rR, \tag{13.23}$$

en términos de la cual la ecuación (13.20) se transforma en

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V\right] u = Eu, \tag{13.24}$$

que es precisamente una ecuación de Schrödinger unidimensional. De esta manera, el problema central de dos cuerpos se ha reducido formalmente al problema unidimensional de una cuasipartícula asociada al movimiento radial relativo, actuada por el potencial efectivo $V + \hbar^2 l\,(l+1)\,/2mr^2$ en la región $r \geq 0$.

Debido a los factores $1/r$, tanto $\hat{p}_r$ como la ecuación (13.24) quedan sin definir para $r = 0$; por ello es necesario especificar la condición de frontera que debe cumplirse en el origen de coordenadas. Para obtenerla, observamos que si $\hat{p}_r$ es hermitiano

respecto de las eigenfunciones (de cuadrado integrable) del hamiltoniano, entonces también el hamiltoniano resultará hermitiano respecto de sus eigenfunciones. De una integración por partes se sigue que

$$\int_0^\infty R_2^*(\hat{p}_r R_1) r^2\, dr = -i\hbar r^2 R_2^* R_1\big|_0^\infty + \int_0^\infty R_1(\hat{p}_r^* R_2^*) r^2\, dr, \tag{13.25}$$

en donde R_1 y R_2 son dos funciones radiales arbitrarias. Por tanto, vemos que si $\lim_{r\to\infty}(rR_1) = 0$ (y una conducta análoga para R_2), el operador $\hat{p}_r$ resulta hermitiano si $\lim_{r\to 0} r^2 R_1 R_2^* = 0$. Esto se cumple, en particular, si se impone la condición

$$u(0) = 0. \tag{13.26}$$

Para todos los problemas no relativistas, esta condición de frontera es suficiente para seleccionar las soluciones radiales aceptables en el origen; ella es equivalente a demandar que la función radial $R(r) = u(r)/r$ permanezca finita en el origen, o bien, a considerar que en la ecuación unidimensional (13.24) el potencial V es infinito para $r < 0$. En otras palabras, las soluciones aceptables son las soluciones *impares* (que se anulan en el origen) del problema unidimensional de Schrödinger con potencial $V(|x|) + \hbar^2 l(l+1)/2mx^2$.

Aquí parecen ser pertinentes dos observaciones adicionales, ambas derivadas del hecho de que la ecuación diferencial para u es precisamente una ecuación unidimensional de Schrödinger. La primera es que las u obtenidas para un potencial arbitrario forman un conjunto completo en $(0, \infty)$. La segunda es que a la ecuación radial para u se le puede aplicar directamente el método WKB; por ejemplo, este método ha sido empleado con éxito para investigar las soluciones con energía positiva del potencial coulombiano.

13.2. El rotor rígido

El problema más simple que podemos tratar con los resultados anteriores es el del rotor, es decir, el del movimiento libre de una partícula sobre la superficie de una esfera, o bien, de la rotación rígida de una molécula diatómica como CO, HCl, etc., visto el movimiento desde el sistema CM. Si consideramos que la molécula gira alrededor de su CM sin que cambie la distancia interatómica a, el potencial se reduce a una constante que podemos tomar como cero (el nivel de referencia de la energía potencial es arbitrario), con lo que la ecuación de Schrödinger (13.24) se reduce a (m es ahora la masa *reducida* de la molécula):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma^2}\right] u(r) = Eu(r), \quad r = a.$$

Como $u(a)$ es una constante, se sigue inmediatamente de aquí que la energía está dada por

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}, \tag{13.27}$$

en donde $I = ma^2$ representa el momento de inercia de la molécula. A cada valor propio E_l están asociadas las funciones de onda $Y_l^m(\theta, \varphi)$ con $|m| \leq l$, por lo que el nivel l tiene degeneración de orden $2l + 1$. El origen de esta degeneración

se encuentra en la simetría esférica del hamiltoniano, que implica que todas las direcciones son equivalentes. En el estado s ($l = 0$) la densidad de probabilidad espacial es

$$\rho_{00} = |Y_0^0|^2 = \frac{1}{4\pi},$$

que muestra que la dirección del eje interatómico está uniformemente distribuida sobre la esfera. Por lo tanto esta solución corresponde al caso en que todas las orientaciones de la molécula son igualmente probables. En estados con $l \neq 0$ aparecen orientaciones moleculares favorecidas en promedio; por ejemplo, para $l = 1$ las densidades de probabilidad dependen de m, resultando:

$$\rho_{11} = \rho_{1\,-1} = |Y_1^1|^2 = |Y_1^{-1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\,\mathrm{sen}^2\,\theta,$$
$$\rho_{10} = |Y_1^0|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta.$$

Estas expresiones muestran que para $m = \pm 1$, las órbitas más probables se encuentran sobre el plano xOy, siendo la dirección de rotación en el sentido del reloj para $m = 1$ y el opuesto para $m = -1$. Por lo contrario, para $m = 0$ las órbitas más probables ocurren en planos que contienen el eje Oz.

Debemos poner un toque de cautela en la interpretación de los resultados anteriores. Si interpretamos E_l como la energía del rotor en el estado l menos la energía del punto cero (la que omitimos al tomar arbitrariamente $V(a)$ como cero), vemos que lo que la ecuación (13.27) predice es la separación entre niveles energéticos del rotor, pero no el valor absoluto de las energías.

Para estudiar rotaciones rígidas de cuerpos más complicados que la molécula diatómica es necesario construir las eigenfunciones del operador de momento angular para j arbitraria (entera o semientera), expresadas en términos de los ángulos de Euler. Estas eigenfunciones son las funciones $D^{(j)}_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma)$ de Wigner estudiadas brevemente en la sección 12.9, donde se dan ejemplos simples de trompos rígidos; el lector interesado puede encontrar discusiones amplias de estas aplicaciones en textos sobre el momento angular.

Las reglas de selección para las transiciones dipolares del rotor que pasamos a derivar son importantes no sólo para obtener el espectro rotacional de moléculas diatómicas, sino porque son comunes a todos los problemas con simetría central. Vimos en la sección 9.7 que existe una transición dipolar entre los estados $|n\rangle$ y $|n'\rangle$ si el elemento de matriz $\langle n'|\mathbf{r}|n\rangle$ entre ellos es diferente de cero. En el caso del rotor rígido se tiene que $\mathbf{r} = a\hat{\mathbf{a}}_r$, por lo que la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los estados $|lm\rangle$ y $|l'm'\rangle$ está dada por:[2]

$$A_{lm,l'm'} = \frac{4e^2a^2\omega_{ll'}^3}{3\hbar c^3}|\langle l'm'|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle|^2. \tag{13.28}$$

Al escribir el vector unitario $\mathbf{a}_r$ en la forma

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{a}}_r &= \hat{\mathbf{a}}_x\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{a}}_y\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{a}}_z\cos\theta \\ &= \hat{\mathbf{a}}_+\,\mathrm{sen}\,\theta e^{i\varphi} + \hat{\mathbf{a}}_-\,\mathrm{sen}\,\theta e^{-i\varphi} + \hat{\mathbf{a}}_z\cos\theta \\ &\equiv \hat{\mathbf{a}}_+\eta_+ + \hat{\mathbf{a}}_-\eta_- + \hat{\mathbf{a}}_z\eta_z,\end{aligned} \tag{13.29}$$

[2] Recuérdese que $Y_l^m(\theta, \varphi) = \langle\theta, \varphi\,|lm\rangle$.

donde se puso

$$\hat{\mathbf{a}}_\pm = \tfrac{1}{2}(\hat{\mathbf{a}}_x \mp i\hat{\mathbf{a}}_y), \qquad \eta_\pm = \operatorname{sen}\theta e^{\pm i\varphi}, \qquad \eta_z = \cos\theta, \tag{13.30}$$

la rotación de $\mathbf{r}$ queda descrita en términos de una rotación en el sentido de las manecillas del reloj alrededor del eje Oz, otra análoga en sentido opuesto y, finalmente, una oscilación sobre el propio eje Oz. Los elementos de matriz de estas componentes se pueden escribir en la forma

$$\langle l'm'|\eta_+|lm\rangle = \int Y_{l'}^{m'*} \operatorname{sen}\theta e^{i\varphi} Y_l^m \, d\Omega = [A_{lm}^+ \delta_{l',l+1} + B_{lm}^+ \delta_{l',l-1}]\delta_{m',m+1}, \tag{13.31a}$$

$$\langle l'm'|\eta_-|lm\rangle = \int Y_{l'}^{m'*} \operatorname{sen}\theta e^{-i\varphi} Y_l^m \, d\Omega = [A_{lm}^- \delta_{l',l+1} + B_{lm}^- \delta_{l',l-1}]\delta_{m',m-1}, \tag{13.31b}$$

$$\langle l'm'|\eta_z|lm\rangle = \int Y_{l'}^{m'*} \cos\theta Y_l^m \, d\Omega = [A_{lm} \delta_{l',l+1} + B_{lm} \delta_{l',l-1}]\delta_{m',m}. \tag{13.31c}$$

El valor de los coeficientes A_{lm} y B_{lm} en estas expresiones se obtiene simplemente empleando las relaciones de recurrencia de los armónicos esféricos y sus propiedades de ortogonalidad (véase el problema 13.6). Al sustituir las ecuaciones (13.31) en la (13.28) vemos que las reglas de selección para los tres movimientos demandan que l cambie en la unidad. La razón física de este resultado es que el fotón radiado o absorbido posee espín 1 y el momento angular *total* (átomo + radiación) se conserva durante la transición. La proyección L_z puede conservarse durante la transición (para las oscilaciones sobre Oz) o cambiar en la unidad (para las rotaciones alrededor de Oz). En resumen, las reglas de selección angulares para un problema central son

$$|\Delta l| = 1, \quad |\Delta m| = 0, 1. \tag{13.32}$$

En consecuencia, las frecuencias del espectro de emisión de una molécula diatómica resultan

$$\omega_{l,l-1} = \frac{E_l - E_{l-1}}{\hbar} = \frac{\hbar}{2I}\,[l(l+1) - (l-1)l] = \frac{\hbar}{I} l = l\omega_{10},$$

es decir, una serie de líneas equidistantes separadas entre sí por la frecuencia $\omega_{10} = \hbar/I$. Este espectro rotacional molecular cae normalmente en el lejano infrarrojo y su investigación es sumamente útil, pues proporciona información sobre el momento de inercia de la molécula y, de ahí, sobre sus dimensiones.

13.3. El átomo hidrogenoide

Hemos preparado, por fin, el material necesario para estudiar el problema fundamental de la física atómica: el átomo hidrogenoide. Este problema es simple, pues se trata de estudiar el movimiento relativo de un electrón único alrededor de un núcleo de carga positiva arbitraria Ze (Z es el número atómico o número de protones del núcleo). Sin embargo, no es un problema trivial, por lo que fue necesario acumular un gran número de resultados para estar en condiciones de iniciar su estudio con la teoría de Schrödinger. Los resultados valen la pena el esfuerzo invertido, pues, como tendremos oportunidad de ver, la teoría permite estudiar detalladamente este sistema y proporciona en todos los casos respuestas satisfactorias.

Como inicio del estudio del átomo hidrogenoide, analizaremos el comportamiento asintótico de la función radial $u(r)$ cuando $r \to 0$ y cuando $r \to \infty$ para potenciales $V(r)$ que cumplen las siguientes condiciones: *a)* $\lim_{r\to 0} r^2 V(r) = 0$, *b)* $\lim_{r\to\infty} V(r) = 0$. Veamos primero el comportamiento de u en el origen. De la ecuación (13.24) y la condición a) se sigue que suficientemente cerca del origen la ecuación para u se reduce a

$$\frac{d^2u}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2}u = 0. \tag{13.33}$$

Esta ecuación posee solución de la forma r^s, pues sustituyendo se comprueba que ella se satisface si

$$s(s-1) - l(l+1) = 0,$$

es decir, si

$$s = \tfrac{1}{2} \pm \left(l + \tfrac{1}{2}\right) = l+1, -l. \tag{13.34}$$

La solución con s negativa o nula, $s = -l$, no es aceptable, pues no cumple la condición (13.26), $u(0) = 0$. Luego, el comportamiento de u cerca del origen es

$$u \sim r^{l+1}. \tag{13.35}$$

En el límite de r muy grandes, el potencial efectivo se anula por la propiedad *b)* anterior y la ecuación (13.24) se reduce a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} = Eu, \tag{13.36}$$

cuya solución es (omitimos el factor de normalización):

$$u = e^{\beta r}, \tag{13.37}$$

con la constante β dada por

$$\beta^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}. \tag{13.38}$$

Vemos de inmediato que hay dos casos posibles para los cuales el comportamiento asintótico de u en el infinito es enteramente diferente. Si la energía E es negativa, β resulta real, con un valor positivo y otro negativo, de igual magnitud. En este caso la función de onda crece o decrece exponencialmente en el infinito; la condición de integrabilidad del cuadrado de la función de onda elimina la solución con β positiva, por lo que, para energías negativas, se obtiene

$$u \sim e^{-\beta r}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad (r \to \infty). \tag{13.39}$$

En cambio, si la energía es positiva (que es el caso de las colisiones), β toma valores imaginarios, la función de onda es oscilatoria en el infinito y la combinación requerida de las dos soluciones queda determinada por la demanda de que u empate correctamente con la solución que viene del origen.[3]

[3] Nótese que en el caso de energía positiva, la función de onda en el infinito se puede escribir como la superposición de una onda esférica saliente (es decir, que se propaga del centro a la periferia) $R \sim e^{ikr}/r$, y otra entrante, $R \sim e^{-ikr}/r$, con $k = \sqrt{2mE/\hbar}$. Ésta será precisamente la forma que habremos de adoptar para la función de onda asintótica cuando estudiemos el problema de dispersión de partículas por potenciales en el capítulo 20.

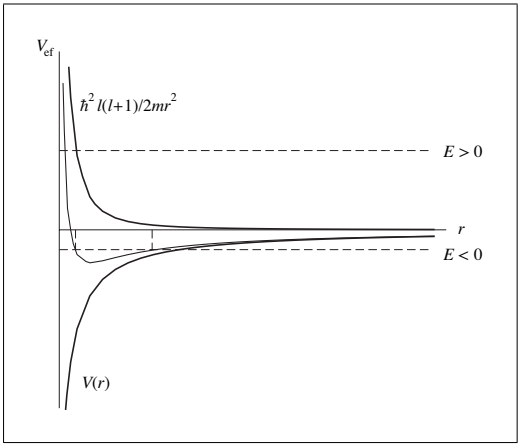

Figura 13.1. *Ejemplo de potencial efectivo, construido a partir del potencial atractivo de Coulomb. Las energías negativas corresponden a estados ligados (átomos, etc.), mientras que las energías positivas corresponden a la dispersión de Rutherford.*

Es fácil entender estos resultados en términos físicos. Cuando la energía es negativa, se forman estados ligados, como se muestra en la figura 13.1; este caso corresponde en la teoría clásica a la aparición de órbitas cerradas (elípticas en el caso coulombiano) y, naturalmente, la densidad de electrones debe disminuir rápidamente conforme nos alejamos del centro atractivo, lo que da origen al decrecimiento exponencial de u. Por otro lado, las energías positivas las obtenemos, por ejemplo, lanzando los electrones contra el centro atractivo en reposo, el cual los desvía de su trayectoria inicial, pero no puede capturarlos por exceso de energía. Este caso corresponde en la teoría clásica a órbitas abiertas (hiperbólicas en el caso coulombiano); como los electrones pueden escapar a distancias arbitrarias del centro dispersor, la función de onda se puede mantener finita conforme r crece. Tomando en cuenta el análisis del capítulo 3, concluimos que al sistema ligado corresponden energías negativas que forman un espectro discreto, mientras que los estados de dispersión corresponden a energías positivas con espectro continuo.

Ahora particularizaremos el estudio al caso del átomo hidrogenoide. Si el núcleo posee Z cargas positivas, el potencial está dado por la expresión

$$V = -\frac{Ze^2}{r}, \tag{13.40}$$

y la ecuación radial se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2u}{dr^2} + \left(\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r}\right)u = Eu. \tag{13.41}$$

En este capítulo estudiaremos en lo fundamental las soluciones que corresponden a estados ligados.[4] Como sabemos, es conveniente reescribir la ecuación (13.41)

[4] En la sección 13.7 se estudia la dispersión de partículas por un potencial esférico uniforme, mientras que el problema de dispersión coulombiana se estudia en el capítulo 20.

en forma adimensional, lo que hacemos si se introduce la variable ρ definida como

$$\rho = 2\beta r, \tag{13.42}$$

en donde β está dada por la ecuación (13.39) (el factor 2 se escoge por conveniencia, pero no todos los autores lo usan). Haciendo este cambio de variable se obtiene (con $u' = du/d\rho$):

$$u'' + \left[-\tfrac{1}{4} + \frac{Z/\beta a_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0, \tag{13.43}$$

donde hemos puesto

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \tag{13.44}$$

Usando los resultados precedentes, para garantizar el correcto comportamiento asintótico de u escribimos la función radial en la forma

$$u = \rho^{l+1} e^{-\rho/2} Q(\rho), \tag{13.45}$$

en donde $Q(\rho)$ debe ser determinada resolviendo la ecuación diferencial que se sigue de sustituir (13.45) en (13.43), es decir,

$$Q'' + \left(\frac{2(l+1)}{\rho} - 1 \right) Q' + \frac{(Z/\beta a_0) - l - 1}{\rho} Q = 0. \tag{13.46}$$

Para averiguar qué condiciones de frontera debemos imponer a Q, procedemos como sigue. En el origen, u toma la forma $u \approx \rho^{l+1} Q(0)$ y (13.35) se satisface con $Q(0) =$ constante. Cuando $r \to \infty$ pueden pasar dos cosas: *a)* si Q crece menos rápido que $e^{-\rho/2}$, tendremos que $e^{-\rho/2} Q \to 0$ y ψ corresponderá a un estado ligado; *b)* si Q crece más rápido que $e^{-\rho/2}$, entonces el producto $e^{-\rho/2} Q$ diverge en el infinito; como, de acuerdo con la ecuación (13.37), esta divergencia deberá ser exponencial, tendremos en este caso $e^{-\rho/2} Q \sim e^{\rho/2}$ y la función de onda será físicamente inaceptable. Concluimos que si Q se expresa como una serie de potencias de ρ, esta serie deberá reducirse a un polinomio (es decir, crecer más lentamente que un exponencial) para ser físicamente aceptable. En resumen, las soluciones de (13.46) que nos interesan son polinomiales. Un estudio de la ecuación diferencial muestra que tales soluciones existen, si y sólo si el coeficiente numérico del último término es un entero no negativo, es decir, si

$$\frac{Z}{\beta a_0} - l - 1 = k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.47}$$

Como se muestra en el Apéndice Matemático A4, en este caso las soluciones polinomiales de la ecuación (13.46) son los polinomios asociados de Laguerre,

$$Q \equiv Q_k^{2l+1}(\rho) = \frac{1}{k!} e^{\rho} \rho^{-(2l+1)} \frac{d^k}{d\rho^k} e^{-\rho} \rho^{k+2l+1}. \tag{13.48}$$

Conviene escribir la condición de cuantización (13.47) de la energía en la forma

$$\frac{Z}{\beta a_0} = k + l + 1 \equiv n, \tag{13.49}$$

al introducir el *número cuántico principal* n, que puede tomar los valores 1, 2, 3, ..., mientras que el momento angular $l = n - 1 - k$ queda restringido a los números enteros que cumplen con la condición

$$l \leq n - 1. \tag{13.50}$$

Al sustituir el valor de β dado por la ecuación (13.49) en (13.38) y usando (13.44) obtenemos la fórmula de Bohr para la energía, ecuación (1.23a):

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} = -\frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2 n^2}. \tag{13.51}$$

De aquí vemos que la longitud de onda asociada a una transición atómica con n y Δn del orden de la unidad es del orden de $2\pi\hbar c/E \sim a_0/\alpha \simeq 137 a_0$ ($\alpha = e^2/\hbar c \simeq {}^1/_{137}$ es la constante de estructura fina y se puso $Z = 1$), es decir, dos órdenes de magnitud mayores que el radio atómico (como se verá más adelante el radio atómico del estado base del H es del orden de a_0). La constante de Rydberg predicha por la mecánica cuántica coincide con la obtenida previamente por Bohr, pues poniendo $E_n = -\hbar c R/n^2$ obtenemos

$$R = \frac{m e^4}{2\hbar^3 c}. \tag{13.52}$$

Más adelante tendremos oportunidad de comentar sobre estas fórmulas.

Las funciones radiales del átomo hidrogenoide se obtienen al introducir la ecuación (13.48) en la (13.45) y recordando que $R = u/r$. Queda:[5]

$$R_{nl}(\rho) = c_{nl} \rho^l e^{-\rho/2} Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho). \tag{13.53}$$

El coeficiente de normalización se obtiene a partir de la condición $\int_0^\infty r^2 R_{nl}^2(r) dr = 1$ y resulta (véase el problema 13.8):

$$c_{nl} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{Z^3}{a_0^3} \frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}}. \tag{13.54}$$

Como la energía sólo depende del número cuántico principal, para $n > 1$ existen varias funciones de onda asociadas a la misma energía, es decir, los estados son degenerados en general. El orden de la degeneración se determina tomando en cuenta que para cada valor de l hay $2l + 1$ valores de m y que para cada n hay n posibles valores de l (0, 1, 2, ..., $n - 1$); luego, el número total de funciones de onda linealmente independientes para una n dada es

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2.$$

[5] La notación y la normalización de los polinomios asociados de Laguerre varían mucho en la literatura. Por ejemplo, a lo que aquí llamamos L_{n-l-1}^{2l+1} otros autores lo denotan L_{n+l}^{2l+1}. Esto se sigue de que hemos definido los polinomios asociados de Laguerre $L_n^k(x)$ en términos de los polinomios de Laguerre $L_n(x)$ mediante la expresión $L_{q-p}^p(x) = (-1)^p (d^p/dx^p) L_q(x)$. Ésta es una convención usual, pero no única; otros autores prefieren escribir $L_q^p(x) = (-1)^p (d^p/dx^p) L_q(x)$, que corresponde a lo que aquí es L_{q-p}^p.

Vemos que la degeneración del nivel n del átomo hidrogenoide es de orden n^2; sólo el estado base con $n = 1$ es no degenerado. Esta degeneración tiene un doble origen. Por un lado, la falta de una dirección espacial preferida introduce la degeneración respecto de m (al introducir un campo externo que fija una dirección espacial, esta degeneración se rompe, como veremos en la sección 13.5). Por otro lado, la forma del potencial coulombiano $\sim r^{-1}$ determina la degeneración respecto de l (basta introducir cualquier potencial adicional, aun central, que cambie esta forma para que desaparezca esta degeneración, como se muestra en el problema 13.17).

El estado base, que corresponde a $n = 1$, $l = 0$, tiene la energía

$$E_1 = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \simeq -13.6 Z^2 \,\text{eV}. \tag{13.55}$$

Este resultado significa que extraer el electrón orbital de un átomo de H ($Z = 1$) en su estado base requiere que invirtamos al menos un trabajo equivalente a 13.6 electrón-volts; éste es el valor teórico de la energía de ionización del H, que corresponde bien al valor experimental. El primer nivel excitado del H corresponde a $n = 2$ y tiene degeneración 4; de estos cuatro estados, uno corresponde a $l = 0$ y los tres restantes a $l = 1$, etc.

La función radial $R(r)$ varía en general de manera muy complicada con r, pudiendo poseer varios máximos y nodos; pero en el caso particular en que l alcanza su máximo valor $n - 1$, la función r^2R^2 tiene un sólo máximo que se encuentra localizado en

$$r_{\text{máx}} = \frac{a_0}{Z} n^2. \tag{13.56}$$

Para el H en su estado base ($n = 1$), $r_{\text{máx}} = a_0 = \hbar^2/me^2$; éste es el llamado *radio de Bohr* del H y tiene un valor de 0.53×10^{-8} cm. Para l con valores menores que $n - 1$, la función r^2R^2 presenta más de un máximo; esto se interpreta considerando el caso $l = n - 1$ como análogo al clásico con órbita circular, mientras que los demás valores de l corresponden a órbitas elípticas. De lo anterior se sigue que el número cuántico $k = n - l - 1$ mide la excentricidad de la órbita, aunque se trata de una medida indirecta. En la figura 13.2 se ilustra el comportamiento de $u^2 = r^2R^2(r)$ para algunos valores de nl.

13.4. Espectro de emisión del hidrógeno

Para determinar las reglas de selección del H debemos calcular los elementos de matriz de $\mathbf{r}$. Escribimos $\mathbf{r} = \hat{\mathbf{a}}_r r$ y factorizamos la integral angular y la radial:[6]

$$\langle n'l'm'|\mathbf{r}|nlm\rangle = \langle n'l'|r|nl\rangle\langle l'm'|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle.$$

[6] Nótese que el vector de estado $|nlm\rangle$ es una forma abreviada del vector producto $|nl\rangle|lm\rangle$. Esto lo podemos ver al escribir la función de onda en la notación de Dirac:

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\varphi) = \langle r,\theta,\varphi|nlm\rangle = \langle r|nl\rangle\langle\theta\varphi|lm\rangle.$$

De aquí se sigue por comparación que

$$R_{nl}(r) = \langle r|nl\rangle, \quad Y_l^m(\theta,\varphi) = \langle\theta\varphi|lm\rangle.$$

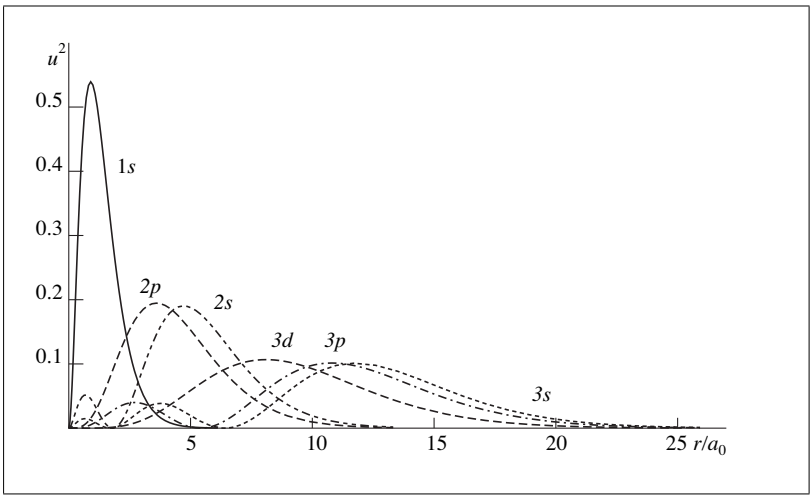

Figura 13.2. *Comportamiento de la función $u^2(r)$ para el átomo de hidrógeno; u^2 es proporcional a la densidad electrónica radial.*

El cálculo directo muestra que la integral $\langle n'l'|r|nl\rangle = \int R_{n'l'}(r)R_{nl}(r)r^3dr$ no es nula para ninguna combinación nn'. Por lo tanto, las reglas de selección del H corresponden a las dadas por el elemento de matriz $\langle l'm'|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle$, que son, como vimos en la sección 13.2 en conexión con el rotor, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$, a las que debemos agregar la regla radial $\Delta n =$ entero arbitrario. Las transiciones espontáneas en el nivel n' ocurren a partir de los estados con $n > n'$ y durante ellas se emiten fotones de frecuencia

$$\omega_{nn'} = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} = Z^2 Rc\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{13.57}$$

En lo sucesivo nos restringiremos al caso del átomo de H, $Z = 1$. La fórmula (13.57) predice la existencia de series espectrales, cada una de ellas caracterizada por un valor fijo de n' y un valor variable de n, con la única restricción $n > n'$. En el estado base $1s$ ($l = 0$) se producen transiciones desde todos los estados np ($l = 1$) con $n > 1$, generándose la serie de Lyman (véase la figura 13.3), cuyas líneas tienen las frecuencias

$$\omega = Rc\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, 4, \ldots \quad \text{(serie de Lyman)}.$$

La gran diferencia relativa de energías entre el estado base y los estados excitados del hidrógeno hace que todas las líneas de esta serie caigan en el ultravioleta.

Una segunda serie se genera con las transiciones al primer nivel excitado constituido por estados $2s$ y $2p$; en el estado $2s$ pueden ocurrir transiciones desde los estados $np, n > 2$, mientras que en el $2p$ ($l = 1$) hay transiciones desde estados ns ($l = 0$) y nd ($l = 2$) con $n > 2$ (véase la figura 13.3). Como la energía no depende de l, estas líneas espectrales coinciden y sus frecuencias son

$$\omega = Rc\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4, 5, \ldots \quad \text{(serie de Balmer)}.$$

Ésta es la famosa serie de Balmer, cuyas líneas H_α, H_β, H_γ, H_δ, ... forman la parte visible del espectro del H. La siguiente serie es la de Ritz-Paschen:

$$\omega = Rc\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 4, 5, 6, \ldots \quad \text{(serie de Ritz-Paschen)},$$

y es seguida por la de Blackett, etc., todas ellas ya en el infrarrojo. Nótese que cada serie tiene una frecuencia mínima y una máxima, es decir, ocupa una región bien determinada del espectro. Por ejemplo, la serie de Balmer está comprendida entre las frecuencias $\omega^B_{\text{mín}} = (5/36)Rc$ y $\omega^B_{\text{máx}} = Rc/4$; en este intervalo se acomoda un número (infinito) de líneas, que se van concentrando conforme se aproximan al extremo de mayor frecuencia, a la vez que su intensidad se reduce (el espesor de las líneas en la parte inferior de la figura 13.3 trata de mostrar este fenómeno).

13.4.1. Vida media de los estados del hidrógeno

Para estudiar la vida media de los estados excitados del hidrógeno podemos proceder como sigue. Prestamos atención inicialmente sólo a las transiciones en que el momento angular se eleva en la unidad, es decir, transiciones $(nlm) \to (n', l+1, m')$. De las ecuaciones (13.29) y (13.31) se obtiene que, en este caso:

$$\langle l+1, m'|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle = \hat{\mathbf{a}}_+ A^+_{lm}\delta_{m',m+1} + \hat{\mathbf{a}}_- A^-_{lm}\delta_{m',m-1} + \hat{\mathbf{a}}_z A_{lm}\delta_{m',m}. \tag{13.58}$$

Cada una de las tres componentes de este resultado contribuye a transiciones con diferente m'; por lo tanto, queda

$$|\langle l+1, m+1|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle + \langle l+1, m-1|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle + \langle l+1, m|\hat{\mathbf{a}}_r|lm\rangle|^2 = \tfrac{1}{2}(A^+_{lm})^2 + \tfrac{1}{2}(A^-_{lm})^2 + A^2_{lm} = \frac{l+1}{2l+1}. \tag{13.59}$$

El resultado final se obtuvo calculando los diversos coeficientes A_{nl} mediante las relaciones de recurrencia de los armónicos esféricos (véase el problema 13.21). Por lo tanto, la probabilidad de decaimiento del estado n, l, m, al estado n', $l+1$, para todas las m' permitidas, es (véase la ecuación (9.98)):

$$A_{nlm\to n',l+1,\,\text{toda } m'} = \frac{4e^2\omega^3_{nn'}}{3\hbar c^3}\frac{l+1}{2l+1}|\langle n'l+1|r|nl\rangle|^2. \tag{13.60}$$

Análogamente, para la transición en que se reduce el momento orbital se obtiene

$$A_{nlm\to n',l-1,\,\text{toda } m'} = \frac{4e^2\omega^3_{nn'}}{3\hbar c^3}\frac{l}{2l-1}|\langle n'l-1|r|nl\rangle|^2. \tag{13.61}$$

Nótese que estos resultados son independientes de m; esto se debe a que el sistema es isotrópico y no hemos prestado atención a la polarización del estado final. De aquí se sigue que la vida media de un estado atómico es independiente de m, como era de esperarse.

Usaremos los resultados anteriores para calcular la vida media del estado $2p$ del H. Como ya se ha dicho, la vida media se obtiene tomando la inversa del coeficiente total A de Einstein. Del estado $2p$ se producen decaimientos sólo en el estado $1s$,

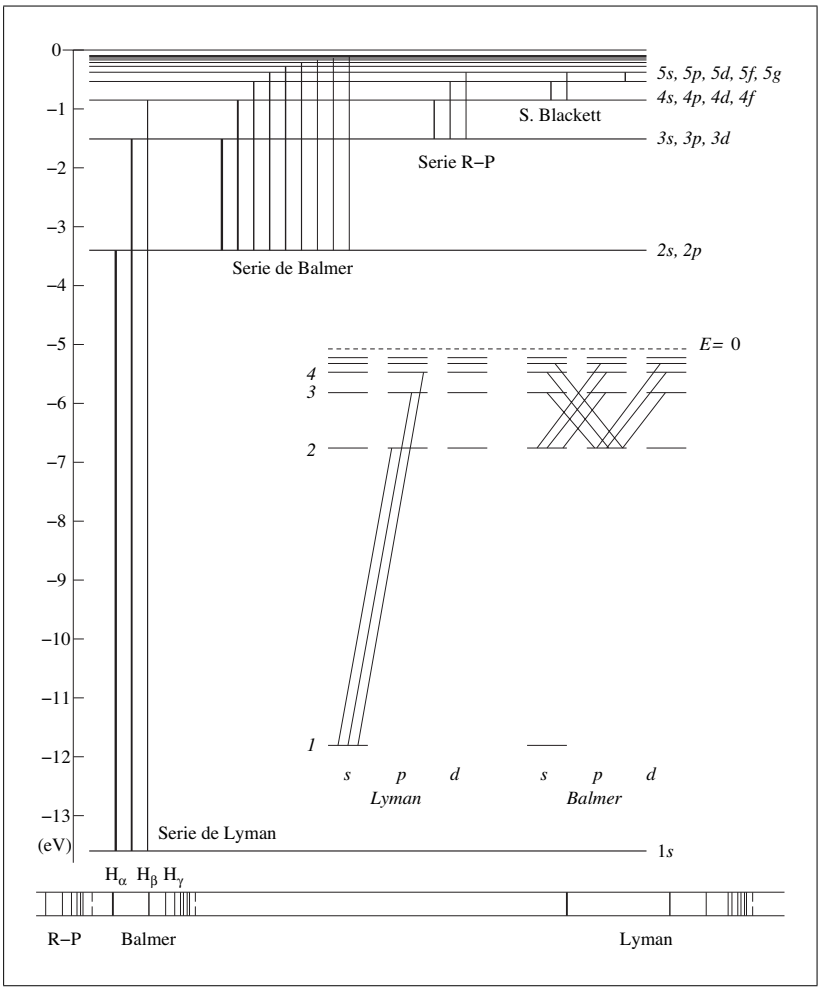

Figura 13.3. *Esquema de niveles de energía del H, en el que se muestran las transiciones permitidas y el espectro correspondiente. En los insertos se muestran las transiciones que dan origen a las series de Lyman y de Balmer.*

por lo que esta única transición determina la vida media del estado $2p$. Usando la ecuación (13.61) obtenemos

$$\frac{1}{\tau_{2p}} = A_{2p\to 1s} = \frac{4e^2\omega_{21}^3}{3\hbar c^3}|\langle 10|r|21\rangle|^2. \tag{13.62}$$

Las funciones radiales que necesitamos son (nótese que $\rho = 2r/a_0 n$):

$$R_{10} = \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \quad \text{y} \quad R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24}a_0^{3/2}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0},$$

y la integral requerida se reduce a

$$\int_0^\infty R_{10}(r)R_{21}(r)r^3\,dr = 4(2/3)^5\sqrt{6}a_0.$$

Por otra parte, tenemos de (13.57) que $\omega_{21} = 3Rc/4$ y $a_0 R = \alpha/2$, en donde $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ es la constante de estructura fina, y podemos escribir

$$\frac{e^2\omega_{21}^3}{\hbar c^3} a_0^2 = 2(3\alpha/8)^3 Rc.$$

Al sustituir estos resultados en (13.62) queda

$$\frac{1}{\tau_{2p}} = \tfrac{1}{3}(8/9)^3\alpha^3 Rc. \tag{13.63}$$

Como la constante de Rydberg tiene el valor aproximado $Rc \approx 2 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}$, se obtiene para la vida del estado $2p$ del H

$$\tau_{2p} \approx 2 \times 10^{-10}\,\text{s}.$$

Una estimación semiclásica del periodo del movimiento orbital del estado $2p$ (igualando la energía cinética media escrita como $\frac{1}{2}ma_0^2\Omega^2$ con $-E_2$) da $T_{2p} = 2\pi/\Omega \approx 2\pi/Rc$; este valor corresponde a $\tau_{2p}/T_{2p} \approx \alpha^{-3} \simeq 2.5 \times 10^6$, es decir, el electrón tiene tiempo para recorrer millones de veces su órbita antes de decaer. Es así como puede hablarse legítimamente de estados cuasiestacionarios.

Para concluir esta sección es conveniente agregar dos comentarios ilustrativos de los alcances del análisis cuántico. En las fórmulas anteriores, m representa la masa reducida del electrón orbital; por lo tanto, si M es la masa del núcleo atómico y m_0 la del electrón, tenemos que

$$m = \frac{m_0 M}{m_0 + M} \approx m_0\left(1 - \frac{m_0}{M}\right). \tag{13.64}$$

Este resultado muestra que el espectro de emisión de un átomo depende ligeramente de la masa del núcleo mediante la constante de Rydberg $R \propto m$ (véase la ecuación (13.52)). La dependencia de R en m se debe al movimiento del núcleo respecto del centro de masa del átomo y produce efectos importantes e interesantes, como veremos a continuación. Los diferentes isótopos del H (protio, deuterio y tritio)[7]

[7] El núcleo del protio no posee neutrones, el del D posee un neutrón y el del T, dos. La masa de un neutrón es esencialmente igual a la del protón.

tienen espectros de emisión ligeramente diferentes, asociados a valores diferentes de la masa nuclear. Si llamamos R_∞ a la constante de Rydberg para un núcleo de masa infinita, tendremos que la fórmula de Balmer se expresa para un núcleo de masa M como

$$\omega_{nn'} = Z^2 R_\infty c \left(1 - \frac{m_0}{M}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{13.65}$$

Así, el espectro de emisión del H natural resulta de la superposición de tres espectros similares, ligeramente desplazados en el eje de frecuencias y con intensidades relativas proporcionales a la concentración de cada isótopo.

Por otra parte, si aplicamos la ecuación (13.65) al He^+, para el cual $Z = 2$, se obtiene

$$\omega_{nn'} = 4R_\infty c \left(1 - \frac{m_0}{M_{He}}\right)\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) = R_\infty c \left(1 - \frac{m_0}{M_{He}}\right)\left(\frac{1}{(n'/2)^2} - \frac{1}{(n/2)^2}\right).$$

En particular, para $n' = 4$ y $n = 5, 6, 7, 8, \ldots$, se obtiene

$$\omega_{n4} = R_\infty c \left(1 - \frac{m_0}{m_{He}}\right)\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n/2)^2}\right); \quad \frac{n}{2} = \frac{5}{2}, 3, \frac{7}{2}, 4, \ldots \tag{13.66}$$

Si no prestamos atención a la corrección debida al movimiento del núcleo, ésta parecerá la serie de Balmer del H ($n/2 = 3, 4, 5, \ldots$) más una serie irregular de líneas intermedias que corresponden a "números cuánticos" semienteros ($n/2 = {}^5\!/_2, {}^7\!/_2, \ldots$). Este fenómeno fue efectivamente observado en espectros estelares por Pickering y explicado teóricamente por Bohr como un espectro regular, con números cuánticos enteros, pero debido al He. La confirmación de esta teoría se obtuvo con un cuidadoso análisis de la posición de las líneas espectrales, que mostró que en efecto la constante de Rydberg que les corresponde es $R_{He} = R_\infty(1 - m_0/M_{He})$ y no $R_H = R_\infty(1 - m_o/M_H)$.

Estos resultados confirman la validez de la descripción del problema de dos cuerpos que hace la teoría de Schrödinger, aunque en su época fueron "evidencia decisiva" a favor de la teoría de Bohr.

13.5. El átomo en un campo electromagnético. Efecto Zeeman normal

Después de una búsqueda que se prolongó durante varias décadas y que fue iniciada por Faraday, el físico holandés Pieter Zeeman, siguiendo un señalamiento de Lorentz, pudo demostrar en 1896 que las líneas espectrales del sodio son modificadas por la acción de un campo magnético externo. En el curso de pocos años quedó claro que la modificación consiste esencialmente en que las líneas de emisión se descomponen en multipletes (dobletes, tripletes, etc.) característicos del elemento y dependientes del campo externo. Este fenómeno, hoy conocido como efecto Zeeman, desempeñó un papel esencial en el estudio de las propiedades magnéticas del átomo y, en particular, contribuyó al descubrimiento del espín del electrón y de su momento magnético.

En esta sección estudiaremos el efecto Zeeman debido a campos intensos. Sin embargo, como no tomaremos en cuenta los efectos debidos al espín electrónico, los

resultados serán aplicables sólo a átomos cuyo espín electrónico total es nulo (esto excluye automáticamente al H). Este caso particular es conocido con el nombre de *efecto Zeeman normal* o efecto Paschen-Back. Cuando el átomo posee espín electrónico no nulo, las líneas espectrales se descomponen en forma muy complicada, dando lugar a lo que se llama *efecto Zeeman anómalo,* problema que será abordado en la sección 15.3, con base en la teoría de Pauli para electrones con espín.

Para estudiar el efecto Zeeman normal lo primero que debemos hacer es escribir la ecuación de Schrödinger para un átomo inmerso en un campo magnético. En general, un cuerpo con propiedades electromagnéticas puede poseer carga eléctrica, más toda una serie de momentos eléctricos y magnéticos, propios o inducidos por los campos externos. Al interactuar con los campos, la carga se acopla a los potenciales Φ y $\mathbf{A}$ del campo electromagnético, mientras que los momentos superiores se acoplan al campo a través de las derivadas de los potenciales. En particular, la energía de interacción entre la carga e y el potencial escalar Φ del campo electromagnético es $e\Phi$, mientras que la energía de interacción entre el momento magnético μ y el potencial vectorial $\mathbf{A}$ es $-\sum_{ij}\mu_{ij}(\partial_i A_j - \partial_j A_i) = -\mu\cdot\mathbf{B}$, etcétera.[8] Cuando el acoplamiento entre la partícula y el campo se realiza *sólo* a través de los potenciales, se dice que el acoplamiento es *mínimo* o *minimal*.[9] Es un hecho empírico, que suele elevarse a la categoría de principio (no hay razón teórica conclusiva para que esto tenga que ser así), que las partículas elementales (en particular, el electrón) se acoplan minimalmente al campo magnético.

Usaremos este principio para extender la ecuación de Schrödinger al caso electromagnético. En presencia de la interacción con el campo $\mathbf{A}$, el momento canónico de la partícula es

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} + \frac{e}{c}\mathbf{A}. \tag{13.67a}$$

Al eliminar el *momento mecánico* o *cinético* $m\mathbf{v}$ de la expresión para el hamiltoniano, éste queda debidamente expresado en términos del momento canónico $\mathbf{p}$:

$$m\mathbf{v} \equiv \mathbf{P} = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}. \tag{13.67b}$$

[8] La energía de interacción de una distribución de carga con el campo externo Φ puede expresarse en términos de los multipolos eléctricos mediante un desarrollo de Taylor del potencial. Para hacer esto, consideramos una distribución de carga $\rho(\mathbf{r})$ alrededor del origen y desarrollamos como sigue

$$\int \rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d^3x = \int \rho(\mathbf{r})\left[\Phi(0) + \sum x_i\partial_i\phi(0) + \frac{1}{2}\sum x_i x_j\partial_i\partial_j\Phi(0) + \cdots\right]d^3x.$$

Identificando $\int\rho(\mathbf{r})d^3x$ con la carga total q, $\int x_i\rho(\mathbf{r})d^3x$ con la componente i del momento dipolar eléctrico $\mathbf{d}$, $\int x_i x_j\rho(\mathbf{r})d^3x$ con la componente ij del momento cuadrupolar eléctrico $\overleftrightarrow{\mathbf{Q}}$, etc., la energía de interacción se puede escribir como

$$\int \rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d^3x = q\Phi(0) + \sum d_i\partial_i\Phi(0) + \frac{1}{2}\sum Q_{ij}\partial_i\partial_j\Phi(0) + \cdots$$

Esta expresión muestra que mientras que q se acopla directamente con el potencial Φ, los momentos superiores d_i, Q_{ij}, etc., se acoplan al campo electromagnético a través de las derivadas del potencial.

[9] Preferimos usar el término *minimal,* pues se refiere (como minimalista) a una teoría construida con un mínimo de elementos, es decir, *estructuralmente mínima;* de ninguna manera se refiere al valor arrojado por la teoría, como para indicarlo el término "mínimo".

El hamiltoniano, tomando en cuenta también el potencial escalar, es por lo tanto:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + e\Phi = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\Phi, \tag{13.68}$$

y la ecuación estacionaria de Schrödinger resulta

$$E\psi = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \psi + e\Phi\psi. \tag{13.69a}$$

El principio de acoplamiento minimal permite *postular* esta expresión como la ecuación de Schrödinger para el caso en que existe un campo electromagnético externo. La validez de esta hipótesis se confirma por las predicciones de la teoría, como tendremos oportunidad de ver.

Al desarrollar el paréntesis en (13.69a) se obtiene el término

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A}\psi = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi - i\hbar(\nabla \cdot \mathbf{A})\psi.$$

Como trabajaremos según la norma de Coulomb, para la cual

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0, \tag{13.70}$$

resulta que los operadores $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{\mathbf{A}}$ conmutan y (13.69a) se reduce a

$$E\psi = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}\psi + e\Phi\psi - \frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}\psi + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2\psi. \tag{13.69b}$$

Al denotar con $\hat{H}_0$ el hamiltoniano del problema en ausencia de campo magnético ($\mathbf{A} = 0$),

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + e\Phi, \tag{13.71}$$

tendremos finalmente que

$$E\psi = \hat{H}_0\psi + \left[-\frac{e}{mc}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2\right]\psi. \tag{13.72}$$

Vemos que, en general, el hamiltoniano de interacción consta de un término lineal, proporcional a $\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}$, y otro cuadrático, proporcional a $\mathbf{A}^2$, que depende sólo del campo. Si en esta ecuación hacemos la sustitución $E\psi \to i\hbar(\partial\psi/\partial t)$ para pasar al caso dependiente del tiempo y aplicamos a la ecuación resultante un procedimiento análogo al usado en el capítulo 5, obtenemos para la densidad de corriente de partículas la expresión

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{e}{mc}\psi^*\mathbf{A}\psi, \tag{13.73a}$$

o mejor aún, exhibiendo el principio minimal (13.67) aplicado a la ecuación (5.15):

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2m}\left[\psi^*(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\psi - \psi(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\psi^*\right]. \tag{13.73b}$$

Con los resultados anteriores estamos preparados para pasar al estudio del efecto Zeeman. Salvo para el caso en que el campo externo es extraordinariamente

intenso, el efecto Zeeman cuadrático es muy débil comparado con el lineal, por lo que podemos limitarnos al estudio de los efectos lineales (véase el problema 13.19). Consideraremos, además, sólo el caso en que el campo magnético, de intensidad B, es constante y homogéneo. Como $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, para un campo homogéneo se puede escribir

$$\mathbf{A} = \tfrac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}, \tag{13.74a}$$

como se sigue de las ecuaciones

$$\nabla \times \mathbf{A} = \tfrac{1}{2}\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \tfrac{1}{2}[(\nabla \cdot \mathbf{r})\mathbf{B} - (\mathbf{B} \cdot \nabla)\mathbf{r}] = \mathbf{B},$$
$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \tfrac{1}{2}\nabla \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) = \tfrac{1}{2}[\mathbf{r} \cdot \nabla \times \mathbf{B} - \mathbf{B} \cdot \nabla \times \mathbf{r}] = 0.$$

Por lo tanto,

$$\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \tfrac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = \tfrac{1}{2}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = \tfrac{1}{2}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \tag{13.74b}$$

en donde $\hat{\mathbf{L}}$ es el operador de momento orbital, y la ecuación de Schrödinger se escribe, en la aproximación lineal, como

$$E\psi = \hat{H}_0\psi - \frac{e}{2mc}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}\psi. \tag{13.75}$$

El último término en esta ecuación lo podemos interpretar como debido a un momento magnético orbital $\hat{\mu}$ asociado al momento orbital $\mathbf{L}$, que al acoplarse al campo magnético $\mathbf{B}$ produce la energía mutua

$$H_{\text{mag}} = -\mu \cdot \mathbf{B}. \tag{13.76}$$

Comparando esta expresión con (13.75), vemos que el operador de momento magnético orbital es

$$\hat{\mu} = \frac{e}{2mc}\hat{\mathbf{L}}. \tag{13.77}$$

Como sabemos, al coeficiente de proporcionalidad entre el momento magnético de una carga y el momento angular que lo genera se le conoce como *relación giromagnética,* que vale aquí (omitiendo el signo) $|e|/2mc \equiv e_0/2mc$. La componente z de este momento magnético tiene los eigenvalores (para evitar confusiones escribimos momentáneamente la masa del electrón como m_e):

$$\mu_z = \frac{e\hbar}{2m_e c}m, \tag{13.78}$$

en donde m es la proyección del momento *orbital* sobre el eje Oz. Este resultado, entre otros, justifica el nombre de número cuántico magnético dado a m por Sommerfeld. Para simplificar la escritura, se acostumbra introducir el *magnetón de Bohr* μ_0, definido como

$$\mu_0 = \frac{e_0\hbar}{2mc} = 9.27 \times 10^{-21}\,\text{erg gauss}^{-1}, \tag{13.79}$$

en donde e_0 es el valor absoluto de la carga del electrón, $e_0 = |e| = -e$. Se tiene entonces que

$$\mu_z = -\mu_0 m, \tag{13.80}$$

y la ecuación de Schrödinger queda como

$$E\psi = \hat{H}_0\psi + \frac{\mu_0}{\hbar}\mathbf{B}\cdot\hat{\mathbf{L}}\psi. \tag{13.81}$$

La forma más simple de resolver esta ecuación se obtiene al elegir el eje Oz en la dirección del vector magnético $\mathbf{B}$, con lo que (13.81) se transforma en

$$E\psi = \hat{H}_0\psi + \frac{\mu_0}{\hbar}B\hat{L}_z\psi \equiv \hat{H}\psi. \tag{13.82}$$

Cuando $\hat{H}_0$ corresponde a un potencial central (que no necesariamente se reduce al del átomo hidrogenoide) resulta entonces que $[\hat{L}_z, \hat{H}] = 0$ y las funciones de onda ψ pueden tomarse como eigenestados simultáneos de $\hat{H}$ con valor propio E y de $\hat{L}_z$ con eigenvalor $\hbar m$. En este subespacio la ecuación anterior se reduce a

$$E\psi = \hat{H}_0\psi + \mu_0 Bm\psi = \left(\hat{H}_0 + \mu_0 Bm\right)\psi, \tag{13.83}$$

de donde se sigue que las eigenfunciones de $\hat{H}$ y $\hat{H}_0$ coinciden, pero no sus eigenvalores, que están relacionados mediante la ecuación

$$E = E_0 + \mu_0 Bm, \tag{13.84}$$

en donde E_0 es un eigenvalor de $\hat{H}_0$.

La ecuación (13.84) nos permite derivar las frecuencias de las líneas emitidas por transiciones en presencia del campo magnético $\mathbf{B}$. Para transiciones entre dos niveles que llamamos 1 y 2, se obtiene

$$\omega = \frac{E_1 - E_2}{\hbar} = \frac{E_{01} - E_{02}}{\hbar} + \frac{\mu_0 B}{\hbar}(m_1 - m_2).$$

Si llamamos ω_0 a la frecuencia de la línea espectral correspondiente en ausencia del campo B, queda finalmente que

$$\omega = \omega_0 + \frac{\mu_0 B}{\hbar}\Delta m. \tag{13.85}$$

De las reglas de selección para el problema central sabemos que $\Delta m = 0, \pm 1$; por lo tanto, el campo transforma cada línea del espectro inicial en un triplete con frecuencias ω_0, $\omega_0 \pm (\mu_0 B/\hbar)$, es decir, la frecuencia original más una pareja de líneas simétricamente desplazadas respecto de la primera por la cantidad $\mu_0 B/\hbar$. Es precisamente la regla de selección de m la que asegura que, aunque cada nivel se descompone en $2l+1$ líneas, en el espectro final aparecen sólo tripletes, como se puede apreciar de la figura 13.4. Estos resultados confirman que basta con que rompamos la simetría esférica del hamiltoniano para que desaparezca la degeneración en el número cuántico magnético m.

Es posible expresar el resultado anterior en otra forma interesante. De la definición del magnetón de Bohr vemos que $\mu_0 B/\hbar$ no depende de $\hbar$; ésta es, en efecto, la frecuencia Ω_L de Larmor, es decir, la frecuencia de precesión de un momento magnético en un campo externo,

$$\Omega_L = \frac{e_0 B}{2mc} = \frac{\mu_0 B}{\hbar}. \tag{13.86}$$

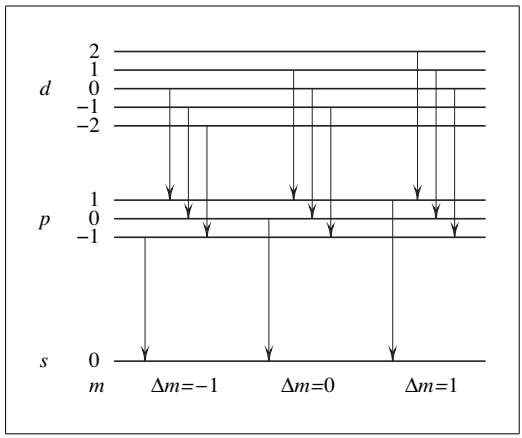

Figura 13.4. *Transiciones permitidas por la regla de selección $\Delta m = 0, \pm 1$ entre estados atómicos s, p y d. Debido a la equidistancia entre los niveles con valores sucesivos de m, las tres transiciones entre los estados p y d con valor fijo de Δm generan la misma línea espectral, por lo que el espectro consiste en series de tripletes.*

En consecuencia, la ecuación (13.85) dice que las frecuencias del triplete son la original y ésta es más o menos la frecuencia de Larmor. Por el hecho de que esta frecuencia no depende de $\hbar$, fue posible derivarla a partir del modelo clásico del electrón de Lorentz.

Para terminar es conveniente agregar un comentario relacionado con la ecuación (13.78). Vimos que ella predice que la relación giromagnética para el caso del movimiento orbital es

$$\frac{\mu_z}{L_z} = -\frac{\mu_0}{\hbar} = -\frac{e_0}{2mc}. \tag{13.87}$$

Esta expresión coincide con las predicciones clásicas, lo que condujo al calificativo de normal para esta parte del efecto Zeeman;[10] en el capítulo 15 veremos que esta relación no es, sin embargo, universalmente válida en el caso cuántico.

13.5.1. El efecto Aharonov-Bohm

En el problema ilustrativo 13.5 se muestra que al igual que sucede con las teorías básicas de la física clásica, la teoría de Schrödinger es invariante de norma, en el sentido de que una transformación de norma de los potenciales electromagnéticos puede compensarse con una transformación local de la fase de la función de onda, de manera tal que los valores propios de variables dinámicas como el momento canónico, etc., no se vean afectados. En el caso de la física clásica, esta invariancia conduce a concluir que los potenciales son sólo entes matemáticos útiles como herramienta de cálculo, pero carentes de sentido físico directo; la observación anterior aparentemente permite extender esta conclusión al caso cuántico. Sin embargo, existen situaciones cuánticas en las que el significado de los potenciales electromagnéticos se vuelve confuso, una de las cuales ha adquirido gran importancia desde que en 1959 Aharonov y Bohm la estudiaron desde la perspectiva del hoy llamado *efecto Aharonov-Bohm*.

[10] Una introducción a la teoría de perturbaciones de sistemas clásicos puede verse en los textos de J. V. José y E. J. Saletan, *Classical Dynamics. A contemporary approach* de (Cambridge University Press, 1998) y H. C. Corben y P. Stehle, *Classical Mechanics* (Wiley, 1960), capítulo 13. En este último se analizan los efectos Stark y Zeeman clásicos, y se deriva, por ejemplo, la ecuación (13.86).

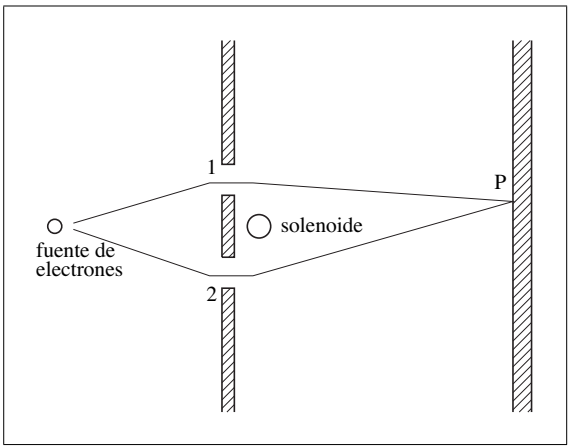

Figura 13.5. *Representación esquemática del dispositivo usado para generar el efecto Aharonov-Bohm.*

En la figura 13.5 se muestra esquemáticamente el dispositivo para generar el efecto Aharonov-Bohm.[11] Como puede apreciarse, se trata de una variante del experimento de difracción de electrones por dos rendijas, similar al mostrado en la figura 2.1, al que se le ha añadido un solenoide muy fino y largo colocado inmediatamente detrás de las rendijas. Por sus dimensiones y colocación, el solenoide se encuentra en una región del espacio a la que no llegan los electrones. Cuando una corriente eléctrica constante circula por un solenoide infinito, se produce un campo magnético en su interior, pero el campo fuera del solenoide es nulo, aunque en esta zona exterior el potencial vectorial no se anula, es decir, su rotacional es nulo, $\nabla \times \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x}) = 0$, pero $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x}) \neq 0$. Pese a que no hay campo magnético en la región en la que los electrones se desplazan, la presencia del potencial $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ en esta región es suficiente para producir efectos observables sobre el patrón de difracción de los electrones, es decir, para desplazar el patrón de difracción que se observa en la pantalla de detección.[12]

El flujo magnético en el interior del solenoide es

$$\mathbf{\Phi} = \iint \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = \iint (\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x})) \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{x},$$

como se sigue de una aplicación del teorema de Stokes. Sin embargo, fuera del solenoide $\nabla \times \mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x}) = 0$ y $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ puede expresarse como el gradiente de un escalar, $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x}) = \nabla\chi(\mathbf{x})$. Por otro lado, y como se muestra en el problema ilustrativo 13.5, en estas condiciones la presencia del vector $\mathbf{A}_{\text{ext}}(\mathbf{x})$ puede contrarrestarse con la transformación de norma $\psi = \psi^0 e^{i(e/\hbar c)\chi}$, donde ψ^0 es la solución en ausencia del potencial, lo que equivale a "cancelar" su presencia. Aplicando esta idea a las

[11] En la literatura, especialmente la no muy reciente, también se le conoce como efecto Bohm-Aharonov. Un estudio detallado del efecto puede verse en M. Peshkin y A. Tonomura *The Aharonov-Bohm Effect* (Springer, Nueva York, 1989). Para la verificación experimental del efecto puede verse, por ejemplo, G. Möllenstedt y W. Bayh, *Physik* **18** (1962) 299.

[12] Debe notarse con atención que lo que se desplaza es sólo el patrón de difracción contenido en el *interior* de la envolvente. Esta última no sufre desviación alguna, como muestra la figura 7 del artículo de Möllenstedt y Bayh mencionado en la nota anterior.

trayectorias que pasan por cada una de las rendijas (por un lado y otro del solenoide), numeradas con $i = 1, 2$, podemos escribir $\psi_1 = \psi_1^0 e^{i(e/\hbar c)\chi_1}$, $\psi_2 = \psi_2^0 e^{i(e/\hbar c)\chi_2}$, en donde $\chi_i = \int_i \mathbf{A}\cdot\mathrm{d}\mathbf{x}$. Como en cada una de las dos regiones $\mathbf{A}$ es irrotacional, estas integrales dependen sólo de los puntos extremos de las trayectorias. Ahora podemos determinar la función de onda en puntos como P, *que son comunes a ambas trayectorias* debido a la difracción en las rendijas:

$$\begin{aligned}\psi_P = \psi_1^0 e^{i(e/\hbar c)\chi_1} + \psi_2^0 e^{i(e/\hbar c)\chi_2} &= e^{i(e/\hbar c)\chi_1}\left(\psi_1^0 + \psi_2^0 e^{i(e/\hbar c)(\chi_2-\chi_1)}\right)\\ &= e^{i(e/\hbar c)\chi_1}\left(\psi_1^0 + \psi_2^0 e^{i(e/\hbar c)\oint_S \mathbf{A}\cdot d\mathbf{x}}\right),\end{aligned}$$

es decir,

$$\psi_P = \psi_1^0 + \psi_2^0 e^{i(e/\hbar c)\Phi}. \tag{13.88}$$

En la penúltima igualdad $\oint_S \mathbf{A}\cdot d\mathbf{x} = \mathbf{\Phi}$ es la integral calculada sobre un circuito cerrado alrededor del solenoide, por lo que Φ es el flujo magnético en el solenoide. Además, al escribir el resultado final se ha omitido una fase global de norma, que no produce efectos observables. El hecho de que las dos componentes que interfieren adquieran una fase relativa que depende del flujo magnético en el solenoide hace que la posición relativa del patrón de difracción que se observa dependa de este flujo, a pesar de que las partículas pasan sólo por regiones del espacio en donde no hay campo magnético y no experimentan ninguna de las fuerzas usuales que las pudiera desviar.[13]

Es particularmente simple obtener el efecto Aharonov-Bohm con el método de integrales de trayectoria estudiado en la sección 9.8. En efecto, la introducción de un campo electromagnético modifica el lagrangiano L_0 en ausencia del campo al agregarle el lagrangiano que describe la interacción electromagnética, $L = L_0 - e\Phi(\mathbf{x}, t) + e\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$. Por lo tanto, la acción resulta

$$S = S_0 - e\int_{t_a}^{t_b} dt\Phi(\mathbf{x},t) + e\int_{t_a}^{t_b} dt\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = S_0 - e\int_{t_a}^{t_b} dt\Phi(\mathbf{x},t) + e\int_a^b d\mathbf{s}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t).$$

El último término contribuye al propagador un factor adicional $e\int_a^b d\mathbf{s}\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ para cada trayectoria (suponemos $\Phi = 0$) y da lugar al efecto Aharanov-Bohm al sumar sobre todas las trayectorias (que en conjunto rodean al solenoide).[14]

[13] En mecánica cuántica a las fases (geométricas) que dependen de la trayectoria del sistema, pero no de la velocidad con que se le recorre, se les conoce como *fases de Berry*. El potencial electromagnético $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ depende de la norma adoptada, y lo mismo pasa con la fase $\int \mathbf{A}(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{r}$ sobre una trayectoria abierta; pero la fase relativa de dos contribuciones provenientes de sendas trayectorias que tienen los mismos puntos extremos, $\oint \mathbf{A}(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{r}$, no depende de la norma.

[14] Esta observación es importante porque da a luz un punto de vista más general sobre el problema: un efecto puede aparecer cuando la acción del problema sobre trayectorias cerradas se vea modificada por un campo externo, sea éste electromagnético, gravitatorio, métrico, debido a efectos de espín, etc. Ésta es la situación que ocurre naturalmente en interferometría con partículas cuánticas, y los efectos aparecen como debidos a fases topológicas, generadas por la presencia de los campos. Un análisis de estos temas puede verse, por ejemplo, en el artículo de G. I. Opat en *Advances in Quantum Phenomena,* compilado por E. G. Beltrametti y J.-M. Lévy-Leblond (Plenum Press, Nueva York, 1995).

También existen fases geométricas en la física clásica, donde se les conoce como *fases de Hannay;* un ejemplo puede verse en el problema PIX.24, donde se discute también el efecto Aharonov-Bohm.

El efecto Aharonov-Bohm ha sido verificado experimentalmente en diversas formas, pero su interpretación ha suscitado una amplia gama de respuestas a lo largo de los años, que van desde poner en duda su realidad (lo que no es ya sostenible),[15] hasta la convicción de que los potenciales electromagnéticos poseen realidad física, o bien, la búsqueda de fuerzas que no hubieran sido adecuadamente tomadas en cuenta en la descripción anterior. En cualquier forma, no hay aún consenso sobre el significado físico definitivo del efecto Aharonov-Bohm.

*13.6. Estados ligados en un pozo esférico. El deuterón

Estudiaremos ahora el comportamiento de partículas ligadas a un potencial uniforme esférico de radio a, es decir,

$$V = \begin{cases} -V_0, & 0 < r \leq a \\ 0, & r > a, \end{cases} \tag{13.89a}$$

con $V > 0$ y constante. La ecuación radial de Schrödinger (13.20) es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2R}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{mr}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) - E\right] R = 0. \tag{13.89b}$$

Al introducir el parámetro k y la variable adimensional ρ dados por

$$k = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}, \qquad \rho = kr, \tag{13.90}$$

y al multiplicar (13.89b) por k^{-2} obtenemos la ecuación adimensional (la prima denota derivada respecto de ρ):

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left[\frac{E}{|E|} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{V}{|E|}\right] R = 0. \tag{13.91}$$

La solución general de esta ecuación con el potencial (13.89a) es laboriosa. Sin embargo, existen casos particulares de interés que permiten un tratamiento simple; ellos son el pozo infinitamente profundo y el caso en que existe un sólo estado ligado.

Para tratar el problema del pozo infinito, es conveniente desplazar el origen de la energía potencial hasta anularla en el interior y hacerla $+\infty$ en el exterior del pozo; con esta convención, la energía de la partícula atrapada será positiva. La ecuación por resolver es ahora

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right) R = 0, \quad 0 < r \leq a, \tag{13.92}$$

[15] Una forma simple de cancelar el efecto se obtiene al suponer que el flujo magnético está cuantizado, de tal manera que $(e/\hbar c)\,\Phi = 2\pi n$. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que, en general, el flujo magnético de un solenoide puede adquirir un continuo de valores. La situación es diferente con un anillo superconductor, cuyo agujero central contiene el flujo magnético Φ. Como el superconductor expulsa el campo magnético, al integrar sobre un circuito cerrado en su seno se cumple que $\mathbf{B} = \mathbf{0}$, pero el flujo encerrado es diferente de cero, y la condición de que la función de onda sea univaluada conduce a la cuantización del flujo mencionada.

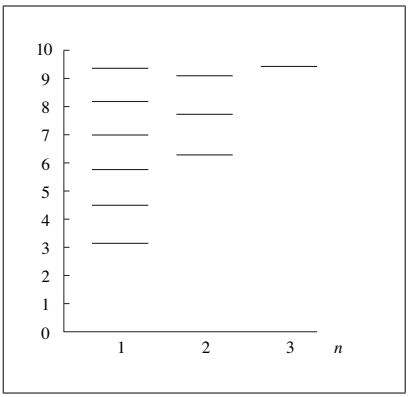

Figura 13.6. *Niveles de energía del pozo esférico infinito. La ordenada está en unidades* $a\sqrt{2mE_{nl}}/\hbar = s_{nl}$.

y requerimos las soluciones regulares que se anulan en $r = a$ (por ser infinito el potencial externo). Las soluciones regulares de (13.92) son las funciones esféricas de Bessel $j_l(\rho)$; las otras soluciones linealmente independientes son las funciones esféricas de Neumann $n_l(\rho)$, que son singulares en el origen. (Las propiedades más importantes de estas funciones se repasan en el Apéndice Matemático A6.) Por lo tanto la solución general de (13.92) es

$$R = Aj_l(kr) + Bn_l(kr). \tag{13.93}$$

En nuestro caso, sin embargo, tenemos que limitarnos a la solución regular pues el origen está incluido en la región de interés, lo que demanda tomar $B = 0$, y la función de onda del problema se reduce a

$$\psi_{klm} = Aj_l(kr)Y_l^m(\theta, \varphi). \tag{13.94}$$

CUADRO 13.1. *Raíces de* $j_l = 0$.

nl	s_{nl}
$1s$	3.14
$1p$	4.49
$1d$	5.76
$2s$	6.28
$1f$	6.99
$2p$	7.73
$1g$	8.18

A partir de la condición $R(a) = 0$, obtenemos que el espectro permitido queda dado por los valores de k que resuelven la ecuación

$$j_l(ka) = 0. \tag{13.95}$$

Para cada valor de l hay una sucesión de raíces de $j_l(s) = 0$, que llamaremos s_{nl}, en donde $n = 1$ corresponde a la primera raíz, 2 a la segunda, y así sucesivamente. En el cuadro 13.1 se dan los primeros valores de s_{nl} y el orden en que aparecen los primeros estados; el espectro se ilustra en la figura 13.6 y corresponde a la fórmula

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2 k_{nl}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ma^2} s_{nl}^2 \tag{13.96}$$

(véase la ecuación (13.90); compárese con el pozo unidimensional infinito, ecuación (3.28)).

Para analizar un potencial finito usaremos como ejemplo el problema del deuterón. El estudio de este problema nos permite investigar qué tan legítimo puede ser aplicar la ecuación de Schrödinger a un problema de interacción nuclear. Veremos que, como pasó en el caso del decaimiento α, los resultados son satisfactorios,

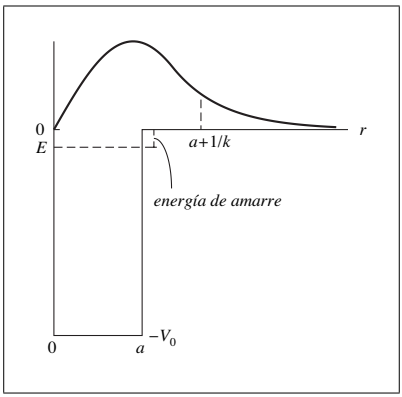

Figura 13.7. *Pozo para modelar el potencial atractivo en el sistema p-n en estado s. Se muestra la función de onda y el "radio" del D.*

pese a la simplicidad del modelo. El deuterón es un núcleo compuesto por un neutrón y un protón, es decir, es un sistema ligado formado por dos cuerpos que se atraen mediante fuerzas nucleares. Se trata de un sistema con energía de amarre de 2.23 MeV, que no posee estados excitados; su momento angular y paridad es 1^+, con momento magnético 0.85739 magnetones nucleares;[16] es estable, pero no se observan estados ligados *p-p* o *n-n*. Como la suma de los momentos magnéticos intrínsecos de un protón y un neutrón es 0.87954, valor muy cercano al del deuterón, se concluye que el D puede considerarse en primera aproximación como formado por los dos nucleones n y p en estado s (el momento magnético orbital es entonces cero). Además, los espines de los nucleones deberán ser paralelos para formar el momento angular 1 que requerimos. Se trata así de un estado ligado de dos cuerpos con $l = 0$, $j = 1$, usualmente denotado como ${}^3s_1$ (la notación general es ${}^{2s+1}L_J$). Como no se observan otros estados ligados de este sistema, debemos concluir que el estado $1s_0$ (es decir, $l = 0$, $j = 0$, espines antiparalelos) no es ligado. Concluimos entonces que el D es un estado débilmente ligado, con fuerzas dependientes del espín. Esto significa que si representamos el potencial de interacción entre los nucleones mediante un pozo rectangular esférico (lo que evidentemente sólo podrá reproducir el comportamiento grueso del sistema), su geometría deberá elegirse de tal modo que permita la existencia de un solo estado ligado (véase la figura 13.7), lo que significa que la energía E debe ser muy pequeña comparada con la profundidad del pozo:

$$|E| \ll V_0. \tag{13.97}$$

La solución de la ecuación de Schrödinger podemos obtenerla de (13.93) tomando $l = 0$; pero es fácil y más ilustrativo proceder desde el principio a partir de la ecuación (13.24) para u, con $l = 0$. Si escribimos

$$k^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}, \qquad k_1^2 = \frac{2m(V_0 + E)}{\hbar^2}, \tag{13.98}$$

la ecuación radial se escribe como

$$\begin{aligned} u'' + k_1^2 u &= 0, \quad r < a, \\ u'' - k^2 u &= 0, \quad r > a. \end{aligned} \tag{13.99}$$

[16] Un magnetón nuclear está definido por analogía con la ecuación (13.79), pero con la masa del electrón sustituida por la de un nucleón ($M_p \simeq M_n$).

La solución que se anula en el origen y que decrece exponencialmente fuera del pozo es

$$\begin{aligned} u &= A \operatorname{sen} k_1 r, \quad r < a, \\ u &= B e^{-kr}, \quad r > a. \end{aligned} \tag{13.100}$$

Empatamos estas expresiones asegurando que la derivada logarítmica de u sea continua en a, es decir, que se cumpla que:[17]

$$\frac{k_1 \cos k_1 a}{\operatorname{sen} k_1 a} = -\frac{k e^{-ka}}{e^{-ka}},$$

o bien:

$$\cot k_1 a = -\frac{k}{k_1} = -\sqrt{\frac{-E}{V_0 + E}}. \tag{13.101}$$

La solución (por ejemplo, gráfica) de esta ecuación nos permite determinar el valor de V_0 que la satisface (E es conocida experimentalmente). Sin embargo, (13.97) nos permite aproximar la ecuación (13.101) por $\cot k_1 a \approx 0$, es decir,

$$k_1 a \simeq \frac{\pi}{2} \tag{13.102}$$

(nos interesa sólo la primera raíz, pues las siguientes corresponden a estados de mayor energía). De aquí se sigue que

$$V_0 a^2 \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m}, \tag{13.103}$$

en donde m es la masa reducida del deuterón (aproximadamente la mitad de la masa de un nucleón). Si se considera, como es usual, que el rango a de las fuerzas nucleares es del orden de la longitud de onda de Compton del pion, es decir, $a \approx \hbar/m_\pi c = 1.4 \times 10^{-13}\,\text{cm}$, se obtiene de la fórmula anterior que $V_0 \approx 50\,\text{MeV}$, considerablemente mayor que $-E$, como se había propuesto. De (13.102) se sigue que $a \approx \pi/2k = (\pi\lambda/2)/2\pi = \lambda/4$, en donde λ es la longitud de onda de de Broglie asociada al movimiento relativo, $\lambda = 2\pi\hbar/p \approx 2\pi\hbar/\sqrt{2mV_0}$; esto significa que la función de onda para $r < a$ apenas alcanza a inclinarse hacia abajo para empatarse con el exponencial en $r = 1$, como se ilustra en la figura 13.7. En la distancia k^{-1} a partir del borde del pozo, la función externa decrece a $1/e$ de su valor inicial y se le considera frecuentemente como una medida de las dimensiones del deuterón. Vemos que debido al amarre débil, una porción significativa de la función de onda cae fuera del pozo. Es posible demostrar que con los valores obtenidos para a y V_0, el primer estado excitado del D cae en el continuo (véase el problema 13.24).

Con el objeto de explicar mejor algunas propiedades del deuterón, como su momento magnético, su momento cuadrupolar, etc., se acostumbra agregar al estado s anterior una pequeña componente con $l = 2$ ($l = 2$ y $s = 1$ se pueden acoplar a $j^p = 1^+$); además, el modelo puede mejorarse utilizando un pozo más realista, como el producido por un potencial de Yukawa, $-V_0 a e^{-r/a}/r$, etc. Aunque estos temas no son el objetivo directo del presente texto, una breve discusión de este problema se da en el problema ilustrativo 15.4.

[17] El uso de la derivada logarítmica simplifica el cálculo, pues como $d \ln u(x)/dx = u'/u$, su continuidad implica la de u y u'.

*13.7. Dispersión por un pozo esférico uniforme

El tema de dispersión de partículas por potenciales será tratado específicamente en el capítulo 20; sin embargo, tal como se hizo en el caso de los pozos o barreras unidimensionales, es conveniente analizar, aunque sea someramente, el efecto dispersivo de un potencial simple tridimensional (en este caso, atractivo) sobre partículas con energía positiva. Con ello no sólo completamos un poco el análisis precedente, sino que preparamos material para el futuro.

Al lanzar partículas con energía positiva hacia el potencial esférico atractivo, éste las desviará de sus trayectorias iniciales, es decir, las dispersará, pero sin poder capturarlas por el exceso de energía de los proyectiles. Tarde o temprano, las partículas se habrán alejado tanto como se quiera del blanco y dejado de interactuar con él, por lo que nos encontramos en el caso estudiado en la sección 13.3, en que la función u es oscilatoria en el infinito.[18] En este caso, se dijo, la condición por satisfacer es la de continuidad de u y de su derivada, supuesto que u se anula en el origen (véase ecuación (13.26)). Veamos con un ejemplo cómo se produce esta situación.

Según la ecuación (13.93), la solución para partículas que se mueven con energía positiva en el potencial esférico definido por la ecuación (13.89a) puede escribirse en el interior del pozo como la función (regular en el origen)

$$R = Aj_l(k_1 r), \quad 0 < r < a \tag{13.104}$$

y en el exterior como

$$R = Bj_l(kr) + Cn_l(kr), \quad r > a. \tag{13.105}$$

El cociente B/C se determina a partir de la condición de continuidad de la derivada logarítmica de R (o, en forma equivalente, de u). Se obtiene

$$k_1 \frac{j_l'}{j_l}\bigg|_{k_1 a} = k\, \frac{Bj_l' + Cn_l'}{Bj_l + Cn_l}\bigg|_{ka}. \tag{13.106}$$

Es sumamente conveniente introducir una pareja alterna de parámetros α_l y δ_l mediante las siguientes definiciones,

$$B = \alpha_l \cos\delta_l, \qquad C = -\alpha_l \operatorname{sen}\delta_l. \tag{13.107}$$

Con esta parametrización la fase δ_j queda determinada por la ecuación (13.106), es decir, por el potencial dispersor, por lo que, en principio, la conocemos,[19] mientras que α_l queda determinada por A, es decir, por la normalización. Aquí nos concentraremos en el significado del parámetro δ_j. Sustituimos (13.107) en (13.105), para obtener

$$R = \alpha_l[j_l(kr)\cos\delta_l - n_l(kr)\operatorname{sen}\delta_l]. \tag{13.108}$$

[18] La condición general por satisfacer en el infinito se estudia en el capítulo 20.

[19] La expresión explícita para δ_l que se sigue de las ecuaciones (13.106) y (13.107) es importante y la usaremos en el capítulo 20. Se obtiene con $C/B = -\operatorname{tg}\delta_l$,

$$\operatorname{tg}\delta_l = \frac{k_1 j_l'(k_1 a) j_l(ka) - k j_l'(ka) j_l(k_1 a)}{k_1 j_l'(k_1 a) n_l(ka) - k n_l'(ka) j_l(k_1 a)}.$$

Para investigar el comportamiento de esta solución en el infinito usamos las expresiones asintóticas para las funciones esféricas de Bessel y Neumann (Apéndice Matemático A.6); de (A.77) se sigue para $\rho \gg l$:

$$j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \operatorname{sen}\left(\rho - \frac{\pi}{2} l\right), \tag{13.109}$$

$$n_l(\rho) \approx -\frac{1}{\rho} \cos\left(\rho - \frac{\pi}{2} l\right). \tag{13.110}$$

Por lo tanto, en la región asintótica tendremos que

$$u = rR \approx \frac{\alpha_l}{k}\left[\operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)\cos\delta_l + \cos\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right)\operatorname{sen}\delta_l\right],$$

es decir,

$$u(kr) \approx \frac{\alpha_l}{k} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2} l + \delta_l\right). \tag{13.111}$$

En ausencia del potencial dispersor se tendría $k_1 = k$ y (13.106) se satisfaría con $C = 0$ (lo que implica $B = A$), y de la ecuación (13.107) se seguiría $\alpha_l = B = A$ y $\delta_l = 0$. Por lo tanto, en ausencia de potencial dispersor y en la región asintótica la función $u(kr)$ sería

$$u_0(kr) = \frac{A}{k} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2} l\right). \tag{13.112}$$

Al comparar las dos últimas expresiones vemos que el potencial produce, aparte de un factor global $\alpha_l/A = \sqrt{B^2 + C^2}/A$, un *desfasamiento* de la función de onda radial igual a δ_l. Por esta razón, a δ_l se le llama *corrimiento de fase* (o *desfasaje de la onda*) l (es decir, de la componente l).

Es fácil relacionar el signo del corrimiento de fase con la naturaleza atractiva o repulsiva del potencial. Un potencial atractivo hace que las partículas tiendan a acercarse a él, por lo que la densidad de partículas en la región del potencial debe ser mayor en su presencia que en su ausencia; esto hace que parezca como si u fuera "jalada" hacia el potencial, como se muestra en la figura 13.8 para el caso de una onda s. Por lo contrario, un potencial repulsivo "avienta" a u hacia el exterior, como se muestra en la misma figura. En cada caso, la función u altera su fase, atrasándose en el primero y adelantándose en el segundo. En el capítulo 20 tendremos oportunidad de estudiar estos desfasamientos.

*13.8. La partícula libre

Hemos resuelto el problema de la partícula libre de manera general, mostrando que las eigenfunciones simultáneas de $\hat{\mathbf{p}}$ y $\hat{H}$ son $\psi = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, en donde $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Por otra parte, hemos visto también que la ecuación (13.94) es una solución particular de momento angular l de la ecuación de Schrödinger para partícula libre; luego debe ser posible expresar una onda plana en términos de una superposición de componentes de momento angular definido. En otras palabras, puesto que las ψ_{klm} dadas por la ecuación (13.94) forman un conjunto completo de eigenfunciones, podemos usarlas como base para representar la onda plana en el espacio tridimensional. Esta descomposición de una onda plana en ondas esféricas es sumamente útil en la teoría

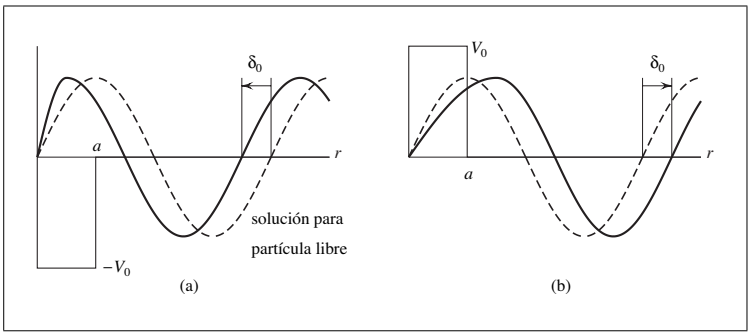

Figura 13.8. *Función radial $u(kr)$ en presencia de un potencial; en* (a) *se muestra el caso de potencial atractivo y en* (b)*, de potencial repulsivo, ambos para onda s. La solución punteada corresponde al caso de ausencia de potencial; el corrimiento de fase permite distinguir entre atracción y repulsión y medir la intensidad de la interacción.*

de dispersión, por lo que la derivaremos aquí, como un ejercicio adicional en el manejo de funciones ortogonales.

Para iniciar el análisis observamos que la función ψ con el vector $\mathbf{k}$ en dirección arbitraria no es eigenfunción del operador $\hat{L}_z$ (véase el problema 13.26), es decir, no tiene momento angular bien definido en la dirección Oz. Por lo tanto, la superposición buscada deberá incluir en el caso general todos los posibles valores de m, lo que implica una suma sobre el número cuántico m; más adelante (ecuación 13.121) veremos que en efecto es así. Podemos, sin embargo, simplificar considerablemente las cosas si tomamos el vector $\mathbf{k}$ a lo largo del eje Oz; en este caso está claro que la función de onda es eigenfunción de $\hat{L}_z$, pues como $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = kz = kr\cos\theta$, resulta

$$\hat{L}_z e^{ikz} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}e^{ikr\cos\theta} = 0, \tag{13.113}$$

es decir, el eigenvalor de $\hat{L}_z$ es cero. Por lo tanto, el desarrollo de una onda plana con momento en la dirección Oz incluye sólo ondas esféricas con $m = 0$. Este resultado es evidente desde el punto de vista geométrico, pues si $\mathbf{p}$ es paralelo al eje Oz, $\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p}$ se encuentra en el plano xOy.

Como los armónicos esféricos para $m = 0$ se reducen a los polinomios de Legendre $P_l(\cos\theta)$ (véase la ecuación A.42), escribimos

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l j_l(kr) P_l(\cos\theta), \tag{13.114}$$

en donde A_l son los coeficientes del desarrollo. Para determinarlos multiplicamos por $P_l(\cos\theta)$, integramos de 0 a π y usamos las relaciones de ortogonalidad de los polinomios de Legendre, que en términos de la variable $s = \cos\theta$ se escriben (véase la ecuación A.32):

$$\int_{-1}^{1} P_l(s)P_{l'}(s)\,ds = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}. \tag{13.115}$$

Así se obtiene

$$A_l j_l(kr) = \frac{2l+1}{2}\int_{-1}^{1} e^{ikrs}P_l(s)\,ds.$$

Introducimos aquí la expresión de los polinomios de Legendre en términos de su fórmula de Rodrigues (ecuación A.31),

$$P_l(s) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{ds^l}(s^2-1)^l \tag{13.116}$$

e integramos l veces sucesivas por partes, para obtener

$$A_l j_l(kr) = \frac{2l+1}{2}\frac{(-1)^l}{2^l l!}\int_{-1}^{1}(s^2-1)^l\frac{d^l}{ds^l}e^{ikrs}\,ds = \frac{2l+1}{2}\frac{(ikr)^l}{2^l l!}\int_{-1}^{1}(1-s^2)^l e^{ikrs}ds.$$

Por otra parte, a partir de la teoría de las funciones de Bessel se tiene la siguiente fórmula integral

$$\int_{-1}^{1}(1-x^2)^l e^{i\alpha x}\,dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\alpha}}l!\left(\frac{2}{\alpha}\right)^l J_{l+1/2}(\alpha) = 2l!\left(\frac{2}{\alpha}\right)^l j_l(\alpha), \tag{13.117}$$

en donde la segunda igualdad se obtiene simplemente de la definición de las funciones esféricas de Bessel j_l en términos de las funciones cilíndricas de Bessel $J_{l+1/2}$ (ecuación A.73),

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}}J_{l+1/2}(\rho). \tag{13.118}$$

Al sustituir en la expresión anterior y cancelar el factor común $j_l(kr)$, se obtiene el valor del coeficiente A_l,

$$A_l = i^l(2l+1). \tag{13.119}$$

Al usar este resultado en la ecuación (13.114), obtenemos el desarrollo buscado,

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)j_l(kr)P_l(\cos\theta). \tag{13.120}$$

A partir de aquí se puede obtener la expresión para $\mathbf{k}$ arbitraria, interpretando θ como el ángulo entre $\mathbf{k}$ y $\mathbf{r}$ y traduciendo a un sistema arbitrario de coordenadas; puesto que no es de interés directo para nosotros, daremos sólo el resultado final:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi\sum_{l,m} i^l j_l(kr)Y_l^m(\theta,\varphi)Y_l^{m*}(\theta_k,\varphi_k); \tag{13.121}$$

aquí, θ_k y φ_k son los ángulos zenital y azimutal del vector $\mathbf{k}$ y θ y φ, los correspondientes al vector $\mathbf{r}$.

13.9. Operadores de ascenso y descenso

En conexión con la teoría del oscilador armónico encontramos útil introducir los operadores $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ que pueden ser usados para bajar y subir los estados de cuantización con las ecuaciones (11.43). Análogamente, encontramos que los operadores $\hat{J}_+$ y $\hat{J}_-$ suben y bajan, respectivamente, el número cuántico m (véase las ecuaciones (12.98) y (12.99)) para una j dada. En general, contar con operadores de ascenso y descenso puede ser muy útil, por lo que es natural preguntarse si es posible dar un tratamiento

general del problema aplicable a varios casos de interés. En esta sección veremos que, en cierta medida, es así; los resultados nos permitirán además dar un nuevo sentido algebraico a las reglas de cuantización. En concreto, vamos a demostrar que, asociada a cada subespacio considerado del espacio de estados, es posible construir una pareja de operadores de ascenso y descenso, que, en condiciones muy generales, cumple de manera natural una condición de consistencia (de naturaleza geométrica) que da lugar a la cuantización.

Consideramos una base ortonormal $\{|i\rangle\}$, en términos de la cual construimos los operadores $\hat{\eta}$, $\hat{\eta}^\dagger$ definidos como sigue, con las C_i por determinar,

$$\hat{\eta}^\dagger = \sum_i C_i |i+1\rangle\langle i|, \tag{13.122a}$$

$$\hat{\eta} = \sum_i C^*_{i-1} |i-1\rangle\langle i|. \tag{13.122b}$$

La acción de $\hat{\eta}^\dagger$ sobre un ket $|k\rangle$ de la base da

$$\hat{\eta}^\dagger |k\rangle = \sum_i C_i |i+1\rangle\langle i|k\rangle = C_k |k+1\rangle. \tag{13.123a}$$

Asimismo,

$$\hat{\eta}|k\rangle = \sum_i C^*_{i-1} |i-1\rangle\langle i|k\rangle = C^*_{k-1}|k-1\rangle. \tag{13.123b}$$

Estas expresiones muestran que $\hat{\eta}^\dagger$ y $\hat{\eta}$ son, respectivamente, operadores de ascenso y descenso en el espacio de la base, para cualquier selección de los coeficientes C_i. Operando por la izquierda con $\hat{\eta}$ sobre la primera de estas ecuaciones y con $\hat{\eta}^\dagger$ sobre la segunda obtenemos

$$\hat{\eta}\hat{\eta}^\dagger |k\rangle = |C_k|^2 |k\rangle, \tag{13.124a}$$

$$\hat{\eta}^\dagger\hat{\eta} |k\rangle = |C_{k-1}|^2 |k\rangle. \tag{13.124b}$$

Luego la base $\{|i\rangle\}$ está constituida por los eigenvectores de los operadores $\hat{\eta}\hat{\eta}^\dagger$ y $\hat{\eta}^\dagger\hat{\eta}$, y las cantidades $|C_k|^2$ son los correspondientes eigenvalores. Supondremos también que el espectro está acotado por abajo, lo que significa que no podemos bajar del estado inferior, al que asignamos $k = 0$; debe entonces cumplirse que $\hat{\eta}|0\rangle = C^*_{-1}|-1\rangle = 0$, lo que da

$$C_{-1} = 0. \tag{13.125a}$$

Análogamente supondremos que hay una cota superior M, tal que $\hat{\eta}^\dagger|M\rangle = 0$; esto significa que

$$C_M = 0. \tag{13.125b}$$

En las aplicaciones puede no existir alguna de estas cotas, lo que se reflejará en que el tratar de imponer la condición conduce a contradicciones, como mostrarán los ejemplos que veremos más adelante.

Es conveniente introducir una pareja de operadores $\hat{S}$ y $\hat{A}$ como sigue,

$$\hat{A} = [\hat{\eta}, \hat{\eta}^\dagger] = \hat{\eta}\hat{\eta}^\dagger - \hat{\eta}^\dagger\hat{\eta}, \tag{13.126a}$$

$$\hat{S} = \{\hat{\eta}, \hat{\eta}^\dagger\} = \hat{\eta}\hat{\eta}^\dagger + \hat{\eta}^\dagger\hat{\eta}. \tag{13.126b}$$

Los eigenvalores a_k de $\hat{A}$ y s_k de $\hat{S}$ se calculan fácilmente, pues de (13.124) se sigue que

$$\hat{A}|k\rangle = a_k|k\rangle = (|C_k|^2 - |C_{k-1}|^2)|k\rangle, \qquad \hat{S}|k\rangle = s_k|k\rangle = (|C_k|^2 + |C_{k-1}|^2)|k\rangle,$$

y, por lo tanto,

$$a_k = |C_k|^2 - |C_{k-1}|^2, \tag{13.127a}$$
$$s_k = |C_k|^2 + |C_{k-1}|^2. \tag{13.127b}$$

Al escribir estas ecuaciones con $k \to k+1$ y combinar las dos parejas de ecuaciones es fácil demostrar que

$$2|C_k|^2 = s_{k+1} - a_{k+1} = s_k + a_k. \tag{13.128}$$

Estos resultados muestran que el espectro de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{S}$ satisface ciertas *relaciones de consistencia,* que podemos escribir en la siguiente forma:

I. a partir de las ecuaciones (13.127) y (13.128):

$$s_k \geq 0 \tag{13.129a}$$
$$s_k + a_k \geq 0 \tag{13.129b}$$
$$s_k - a_k \geq 0; \tag{13.129c}$$

II. a partir de (13.128):

$$s_{k+1} - s_k = a_{k+1} + a_k; \tag{13.130}$$

III. a partir de (13.128) y (13.125):

$$s_0 = a_0 \tag{13.131a}$$
$$s_{_M} = -a_{_M}. \tag{13.131b}$$

Estas condiciones de consistencia resultan suficientes para determinar el espectro de operadores de interés físico, como veremos a continuación. Naturalmente, no todas las ecuaciones (13.129)-(13.131) son independientes, pero la forma dada es muy conveniente para las aplicaciones.

En algunos casos es útil expresar el problema en términos de dos operadores hermitianos $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$, definidos por las relaciones

$$\hat{\eta} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\alpha} + i\hat{\beta}), \tag{13.132a}$$
$$\hat{\eta}^\dagger = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\alpha} - i\hat{\beta}). \tag{13.132b}$$

Por ejemplo, en el caso del oscilador armónico esta sustitución es equivalente al paso de los operadores $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$ a la pareja x, $\hat{p}$, como se sigue de las ecuaciones (11.42*c, d*), mientras que en el caso del momento angular corresponde a pasar de $\hat{L}_+$, $\hat{L}_-$ a $\hat{L}_1$, $\hat{L}_2$ (ecuaciones (12.73)). De (13.132) y (13.126) se sigue que

$$\hat{A} = i[\hat{\beta}, \hat{\alpha}], \tag{13.133a}$$
$$\hat{S} = \hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2. \tag{13.133b}$$

Lo que se ha demostrado es que, dada una base ortonormal $\{|k\rangle\}$, *a partir de ella* es posible construir la pareja de operadores $\hat{A}, \hat{S}$ cuyos valores propios cumplen la condición (13.130). Esta construcción es puramente algebraica (o geométrica), por lo que la cuantización resulta un efecto geométrico, no dinámico. Esto último resulta claro también del hecho de que la cuantización se obtiene de resolver un problema de valores propios independiente del tiempo.

Como primeros ejemplos aplicaremos este formalismo a los casos ya conocidos, para pasar a aplicaciones más novedosas a continuación.

1. *Oscilador armónico unidimensional.* En este caso tenemos

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \qquad [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar.$$

Al comparar con las ecuaciones (13.133) vemos que es posible tomar

$$\hat{\alpha} = \sqrt{\frac{m}{2}}\omega x, \qquad \hat{\beta} = \frac{1}{\sqrt{2m}}\hat{p}, \tag{13.134a}$$

con lo que resulta

$$\hat{S} = \hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 = \hat{H}, \qquad \hat{A} = -\frac{i\omega}{2}[\hat{x}, \hat{p}] = \tfrac{1}{2}\hbar\omega. \tag{13.134b}$$

Por tanto, de lo anterior:

$$s_k = E_k, \qquad a_k = \tfrac{1}{2}\hbar\omega. \tag{13.134c}$$

Si aplicamos ahora las condiciones de consistencia al problema, de las ecuaciones (13.129c) y (13.134) se sigue que

$$E_k \geq \tfrac{1}{2}\hbar\omega,$$

y usando (13.130) con (13.134c),

$$E_{k+1} - E_k = \hbar\omega.$$

De esta igualdad se sigue que

$$E_n = \hbar\omega + E_{n-1} = 2\hbar\omega + E_{n-2} = \cdots = n\hbar\omega + E_0,$$

donde E_0 es la mínima energía. Como por (13.131a) $E_0 = a_0 = \hbar\omega/2$, obtenemos finalmente

$$E_n = n\hbar\omega + \tfrac{1}{2}\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.134d}$$

Conocidas $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$, los operadores de ascenso y descenso quedan dados por las ecuaciones (13.132).

2. *Momento angular.* Es conveniente partir de la relación de conmutación

$$\hat{J}_3 = -i[\hat{J}_1, \hat{J}_2],$$

pues al comparar con (13.133) esto sugiere tomar

$$\hat{\alpha} = J_2, \qquad \hat{\beta} = J_1, \tag{13.135a}$$

lo que da

$$\hat{A} = i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = -\hat{J}_3, \tag{13.135b}$$
$$\hat{S} = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_3^2. \tag{13.135c}$$

Como base del subespacio tomamos los vectores $|\lambda, \mu\rangle$, eigenvectores de $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_3$,

$$\hat{\mathbf{J}}^2|\lambda, \mu\rangle = \lambda|\lambda, \mu\rangle, \qquad \hat{J}_3|\lambda, \mu\rangle = \mu|\lambda, \mu\rangle,$$

y consideramos operadores de ascenso y descenso que operan en el subespacio de λ dada. De (13.135*b* y *c*) se sigue que

$$a_k = -\mu_k, \qquad s_k = \lambda - \mu_k^2. \tag{13.135d}$$

De (13.129) y (13.130) obtenemos ahora

$$\lambda \geq \mu_k^2, \qquad \lambda \geq \mu_k(\mu_k \pm 1),$$
$$\lambda - \mu_{k+1}^2 - \lambda + \mu_k^2 = -\mu_{k+1} - \mu_k.$$

Al simplificar esta última expresión (el factor común $\mu_{k+1} + \mu_k$ no puede ser nulo), queda

$$\mu_{k+1} = \mu_k + 1, \tag{13.136a}$$

que se resuelve por iteración como en el caso anterior, obteniéndose

$$\mu_k = \mu_0 + k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots. \tag{13.136b}$$

Las condiciones (13.131) dan en este caso

$$\lambda - \mu_0^2 = -\mu_0, \quad \text{o} \quad \lambda = \mu_0(\mu_0 - 1), \tag{13.137a}$$
$$\lambda - \mu_N^2 = \mu_N, \quad \text{o} \quad \lambda = \mu_N(\mu_N + 1), \tag{13.137b}$$

de donde se sigue que μ_0 y μ_N están relacionados entre sí; de (13.136*b*) vemos que la relación es

$$\mu_N = \mu_0 + N, \tag{13.137c}$$

en donde N es el número de pasos necesarios para ir del nivel inferior μ_0 al superior μ_N de uno en uno. Al sustituir este resultado en (13.137) se obtiene la ecuación $N^2 + (2\mu_0 + 1)N + 2\mu_0 = 0$, cuya única raíz aceptable es $N = -2\mu_0$; al escribir μ_0 en términos de λ con ayuda de (13.137*a*) e invirtiendo para despejar λ queda

$$\lambda = \tfrac{1}{2}N\left(\tfrac{1}{2}N + 1\right). \tag{13.137d}$$

Por lo tanto, si escribimos

$$N = 2j$$

donde j es un número entero o semientero, obtenemos

$$\lambda = j(j+1), \qquad \mu_0 = -\tfrac{1}{2}N = -j, \qquad \mu_N = \mu_0 + N = j,$$
$$\mu_k = -j + k, \quad k = 0, 1, \ldots 2j. \tag{13.137e}$$

Con esto hemos recuperado el espectro característico de los operadores de momento angular. Los operadores de ascenso y descenso son

$$\hat{\eta}^\dagger = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\alpha} - i\hat{\beta}) = -i\tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_1 + i\hat{J}_2) = -i\tfrac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_+, \tag{13.137f}$$

$$\hat{\eta} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{\alpha} + i\hat{\beta}) = i\tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{J}_1 - i\hat{J}_2) = i\tfrac{1}{\sqrt{2}}\hat{J}_-. \tag{13.137g}$$

Los coeficientes $C_k \equiv C_{\mu_k}$ son ahora

$$C_k = \langle j\mu_{k+1}|\eta^\dagger|j\mu_k\rangle = -i\tfrac{1}{\sqrt{2}}\langle j, k+1|\hat{J}_+|j,k\rangle,$$

y su valor se sigue de la ecuación (13.128):

$$|C_k|^2 = \tfrac{1}{2}[j(j+1) - \mu_k(\mu_k+1)] = \tfrac{1}{2}[(j+\mu_k+1)(j-\mu_k)],$$

lo que coincide con los resultados de la teoría general (véase la ecuación (12.93)).

3. *Rotor rígido.* El hamiltoniano del rotor rígido tridimensional

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$$

con $r = a$, sugiere que se definan los operadores $\hat{\alpha}$ y $\hat{\beta}$ como sigue

$$\hat{\alpha} = \frac{\hbar l}{\sqrt{2m}}\frac{1}{r}, \qquad \hat{\beta} = \frac{i\hbar}{\sqrt{2m}}\frac{d}{dr}, \tag{13.138a}$$

pues con esta selección se obtiene

$$\hat{A} = -i[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = -\frac{\hbar^2 l}{2m}\left[\frac{d}{dr}, \frac{1}{r}\right] = \frac{\hbar^2 l}{2mr^2}, \tag{13.138b}$$

$$\hat{S} = \hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2} = \hat{H} - \hat{A}. \tag{13.138c}$$

Por lo tanto, podemos escribir para los eigenvalores de $\hat{A}$ y $\hat{S}$,

$$a_l = \frac{\hbar^2}{2I}l, \qquad s_l = E_l - a_l = E_l - \frac{\hbar^2}{2I}l, \tag{13.138d}$$

en donde se introdujo el momento de inercia del rotor $I = ma^2$, imponiendo la condición $r = a$. De (13.129c) vemos que

$$E_l \geq 2a_l = \frac{\hbar^2 l}{I},$$

mientras que (13.130) da

$$E_{l+1} - E_l = 2a_{l+1} = \frac{\hbar^2}{I}(l+1).$$

Al iterar esta ecuación obtenemos

$$E_l = E_0 + \frac{\hbar^2}{I}\sum_{k=1}^{l} k = E_0 + \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1). \tag{13.138e}$$

Para obtener E_0, aplicamos la ecuación (13.131a), que da $s_0 = E_0 - a_0 = a_0$, o $E_0 = 2a_0 = 0$, con lo que se ha recuperado el espectro del rotor rígido (ecuación (13.27)). Los operadores de ascenso y descenso del problema resultan ser

$$\hat{\eta} = \frac{\hbar}{2\sqrt{m}} \left(\frac{l}{r} - \frac{d}{dr} \right), \tag{13.138f}$$

$$\hat{\eta}^\dagger = \frac{\hbar}{2\sqrt{m}} \left(\frac{l}{r} + \frac{d}{dr} \right), \tag{13.138g}$$

con $H = 2\hat{\eta}\hat{\eta}^\dagger$. Como estos operadores dependen del estado (del valor de l) no son de gran utilidad teórica. Vamos a desarrollar a continuación un método más apropiado para trabajar con los problemas centrales.

4. *El problema central general.* El método se basa en las propiedades de una nueva pareja de operadores $\hat{Q}_{n+}$, $\hat{Q}_{n-}$, que definimos en términos de una variable q como

$$\hat{Q}_{n\pm} = q^n \pm \left(\frac{\lambda}{q^n} + \frac{1}{q^{n-2}} \frac{d^2}{dq^2} \right). \tag{13.138h}$$

Tomamos

$$\hat{\alpha} = \hat{Q}_{n+}, \tag{13.139a}$$

$$i\hat{\beta} = 2q\frac{d}{dq} + (n-1)\mathbb{I}, \tag{13.139b}$$

con lo que se obtiene después de algunas transformaciones simples

$$\hat{S} = \hat{\alpha}^2 + \hat{\beta}^2 = \hat{Q}_{n-}^2 + [n^2 - 1 + 4\lambda]\mathbb{I}, \tag{13.140a}$$

$$\hat{A} = i[\hat{\beta}, \hat{\alpha}] = 2n\hat{Q}_{n-}. \tag{13.140b}$$

Si denotamos con Q_i a los valores propios de $\hat{Q}_{n-}, Q_i \equiv Q_{n-i}$, entonces la ecuación (13.130) da

$$Q_{i+1}^2 - Q_i^2 = 2n(Q_{i+1} + Q_i), \tag{13.141}$$

por lo que eliminando el factor común $Q_{i+1} + Q_i$ (que suponemos diferente de cero en los casos de interés) obtenemos

$$Q_{i+1} - Q_i = 2n,$$

con solución

$$Q_i = Q_0 + 2ni. \tag{13.142}$$

Q_0 la obtenemos de (13.131a), que da $2nQ_0 = Q_0^2 + n^2 - 1 + 4\lambda$, es decir,

$$Q_0 = n \pm \sqrt{1 - 4\lambda} \geq 0. \tag{13.143}$$

Es fácil ver que no hay cota superior, pues ello estaría en contradicción con la ecuación (13.142) para $n > 0$, que será el único caso que estudiaremos.

El secreto del método está en la selección de los operadores $\hat{\alpha}, \hat{\beta}$ que permite pasar de (13.141) a (13.142), que tiene solución inmediata. La idea se reduce a

lograr que se cumpla una relación de la forma $s_k = \alpha a_k^2 + \beta$, de tal manera que la ecuación (13.130) dé

$$s_{k+1} - s_k = \alpha\left(a_{k+1}^2 - a_k^2\right) = a_{k+1} + a_k,$$

que para $a_{k+1} + a_k \neq 0$ se reduce a la ecuación lineal $\alpha\,(a_{k+1} - a_k) = 1$.

5. *Oscilador armónico isotrópico N-dimensional.* La ecuación de Schrödinger radial de este problema es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{g}{2r^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2\right] u = Eu,$$

donde se ha escrito:[20]

$$g = \left[\frac{1}{4}(N-1)(N-3) + l(l+N-2)\right]\frac{\hbar^2}{m}.$$

Pasando a la variable adimensional $q = r/\alpha_0$, $\alpha_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ (ésta es la misma variable ξ que se usó en el capítulo 11 para el oscilador armónico), la energía queda en unidades de $\hbar\omega/2$ y el hamiltoniano resulta igual a $\hat{Q}_{n-}$ para $n = 2$,

$$\hat{H} = -\frac{d^2}{dq^2} - \frac{\lambda}{q^2} + q^2 = \hat{Q}_{2-} \tag{13.144}$$

con

$$\lambda = -mg/\hbar^2 = -\tfrac{1}{4}(N-1)(N-3) - l(l+N-2). \tag{13.145}$$

La ecuación (13.143) permite ahora determinar E_0 tomando $n = 2$,

$$\begin{aligned} E_0 &= \tfrac{1}{2}\hbar\omega Q_0 = \tfrac{1}{2}\hbar\omega\left(2 \pm \sqrt{1 + (N-1)(N-3) + 4l(l+N-2)}\right) \\ &= \tfrac{1}{2}\hbar\omega\left(2 \pm \sqrt{(N+2l-2)^2}\right) = \tfrac{1}{2}\hbar\omega(N+2l), \end{aligned}$$

en donde la condición $E_0 \geq 0$ eliminó la solución con signo negativo. De aquí y (13.142) con $n = 2$ obtenemos para la energía del oscilador isotrópico en N dimensiones

$$E_k = \hbar\omega[2k + l + N/2]. \tag{13.146}$$

6. *Átomo hidrogenoide en N dimensiones.* En este caso la ecuación de Schrödinger radial es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{g}{2r^2} - \frac{Ze^2}{r}\right] u = Eu.$$

Al multiplicar por r, pasar a la variable $q = \beta r = \rho/2$ (con β dada por la ecuación (13.39)) y rearreglar ligeramente, esta ecuación queda expresada en términos del operador $\hat{Q}_{n-}$ con $n = 1$,

$$\left(-q\frac{d^2}{dq^2} - \frac{\lambda}{q} + q\right) u = \hat{Q}_{1-}u = \frac{Ze^2}{\hbar}\sqrt{\frac{2m}{-E}}u.$$

[20] En el problema ilustrativo 13.4 se tratan directamente los problemas centrales en dos y tres dimensiones; ahí pueden verse casos particulares de g. Nótese que el factor entre corchetes vale: $l(l-1)$ para $N = 1$; $(l + 1/2)(l - 1/2)$ para $N = 2$; $l(l+1)$ para $N = 3$.

$Q_0 = (Ze^2/\hbar)\sqrt{2m/(-E_0)}$ se determina igual que en el caso anterior, pero con $n = 1$; se obtiene $Q_0 = N - 1 + 2l$. De la ecuación (13.142) los eigenvalores $(Ze^2/\hbar)\sqrt{2m/-E}$ son $Q_0 + 2k$, de donde se sigue que

$$E_{kl} = -\frac{Z^2e^4m}{2\hbar^2(k + l + \frac{N-1}{2})^2}. \tag{13.147}$$

Este resultado enriquece el sentido de la ecuación (13.49). (véase el problema ilustrativo 13.4.)

7. *Potencial de Morse.* En el estudio de moléculas diatómicas el potencial interatómico, que es muy complicado, se acostumbra aproximar con el llamado *potencial de Morse,* que tiene la forma dada en la ecuación (19.29):

$$V(R) = D\left(e^{-2R/a} - 2e^{-R/a}\right), \tag{13.148}$$

en donde R es una distancia y a un parámetro adecuado. En términos de la variable adimensional $x = R/a$, la ecuación de Schrödinger con este potencial es

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2} + K^2(e^{-2x} - 2e^{-x})\psi = \mathcal{E}\psi,$$

en donde $K = \sqrt{2mD}a/\hbar$ y la energía adimensional es $\mathcal{E} = 2ma^2E/\hbar^2$. Con el cambio de variable y de función

$$q = Ke^{-x}, \qquad \psi = \sqrt{q}\varphi, \tag{13.149}$$

la ecuación anterior se expresa en términos del operador $\hat{Q}_{n-}$ para $n = 1$,

$$\left(-q\frac{d^2}{dq^2} - \frac{\mathcal{E} + \frac{1}{4}}{q} + q\right)\varphi = \hat{Q}_{1-}\varphi = 2K\varphi.$$

La ecuación (13.143) da ahora

$$Q_0 = 1 \pm \sqrt{1 - 4(\mathcal{E} + 1/4)} = 1 + 2\sqrt{-\mathcal{E}}$$

(la raíz negativa viola la condición $Q_0 \geq 0$), que con la ayuda de (13.142) da

$$Q_k = 2K = 1 + 2\sqrt{-\mathcal{E}} + 2k,$$

de donde se obtiene

$$\mathcal{E}_k = \frac{2ma^2}{\hbar^2}E_k = -(K - \tfrac{1}{2} - k)^2, \quad k = 0, 1, \ldots, k_{\text{máx}}, \tag{13.150}$$

en donde $k_{\text{máx}}$ es el mayor entero menor o igual que $K - 1/2$. Es interesante notar que las ecuaciones de Schrödinger en términos de la variable q tienen la misma forma para el átomo hidrogenoide y el potencial de Morse; esto permite expresar el espectro y los elementos de matriz de uno de estos problemas en términos del otro (véase el problema 13.29).

En todos los casos anteriores los operadores de ascenso y descenso se construyen a partir de las ecuaciones (13.139) sustituidas en las (13.132). Nótese que $\hat{\alpha} = \hat{Q}_{n+} = 2q^n - \hat{Q}_{n-}$.[21]

[21] El lector interesado en estos temas puede encontrar una exposición más detallada en L. de la Peña y R. Montemayor, *Am. J. Phys.* **48** (1980) 855, y F. M. Fernández y E. A. Castro, *Am. J. Phys.* **52** (1984) 344.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 13.1. *Calcule el potencial promedio producido por un átomo hidrogenoide en su estado base.*

Solución. El campo electrostático producido por el átomo es el promedio de dos contribuciones: *a)* el potencial debido al electrón orbital, $-e_0/|r-r'|$, y *b)* el potencial producido por el núcleo, Ze_0/r. Al tomar el valor esperado de su suma entre estados base hidrogenoides, se obtiene

$$\Phi = \frac{e_0(Z-1)}{r} + e_0\left(\frac{Z}{a_0}+\frac{1}{r}\right)e^{-\frac{2Z}{a_0}r}. \tag{1}$$

Al hacer la integración angular, debe tomarse en cuenta que

$$\int \frac{d\Omega'}{|r-r'|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r}, & r' < r; \\ \frac{4\pi}{r'}, & r' > r. \end{cases}$$

La ecuación (1) muestra que el átomo neutro produce un potencial en su exterior que decrece exponencialmente; éste es un efecto de blindaje parcial del núcleo por el electrón orbital.

Problema ilustrativo 13.2. *Obtenga la solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un rotor rígido y compruebe explícitamente que los valores medios de los operadores $\hat{H}, \hat{L}_z$ y $\hat{L}_x$ se conservan. ¿Qué conclusiones generales se pueden extraer de estos resultados?*[22]

Solución. Usando la fórmula (5.7) y los resultados de la sección 13.2, la solución general para un rotor rígido se escribe

$$\psi(t) = \sum_{l,m} C_{lm} Y_l^m(\theta,\varphi) e^{-iE_l t/\hbar}. \tag{1}$$

El cálculo de los valores esperados solicitados es inmediato; se obtiene

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{l,m} E_l |C_{lm}|^2, \qquad \langle \hat{L}_z \rangle = \hbar \sum_{l,m} m |C_{lm}|^2,$$
$$\langle \hat{L}_x \rangle = -\hbar \sum_{l,m} \sqrt{(l \pm m + 1)(l \mp m)}\, C^*_{l,m\pm1} C_{lm}.$$

Como $\hat{H} = \hat{L}^2/2I$ no depende explícitamente del tiempo, la constancia de $\langle \hat{H} \rangle$ no es sino el resultado de la conservación de la energía. Como $\hat{L}_z$, $\hat{L}_+$ y $\hat{L}_-$ conmutan con $\hat{H}$ (que es invariante frente a rotaciones arbitrarias), son constantes, es decir, sus valores medios no dependen del tiempo, pese a que no conmutan entre sí. El valor medio de $\hat{L}_z$ resulta constante simplemente porque se usaron como base sus eigenfunciones.

Mucho más interesante es analizar cómo se produce la constancia de $\langle \hat{L}_x \rangle$. En este caso, el valor esperado no es una suma de términos proporcionales a los cuadrados de los módulos de los coeficientes $C_{lm}e^{-iE_l t/\hbar}$ del desarrollo, como sucede con $\langle \hat{H} \rangle$ y

[22] A. A. Sokolov, Yu. M. Loskutov e I. M. Ternov, *Quantum Mechanics,* capítulo 12.

$\langle \hat{L}_z \rangle$, sino una suma de combinaciones bilineales de estos coeficientes, pertenecientes a diferentes valores de m, pero con el mismo valor de l. La independencia temporal de estos términos se logra debido a que la energía del estado $|lm\rangle$ depende sólo de l y no de m, $E_{lm} = E_l$. En consecuencia, podemos concluir que cuando un sistema posee dos o más operadores que conmutan con el hamiltoniano, pero no entre sí, se produce degeneración (véase también el problema 13.28).

PROBLEMA ILUSTRATIVO 13.3. *Utilice el teorema generalizado del virial para obtener una relación de recurrencia entre valores esperados de potencias de r, tanto para el átomo hidrogenoide como para el oscilador armónico tridimensional isotrópico.*[23]

Solución. El teorema del virial generalizado (véase el problema ilustrativo 9.1) establece que en todo sistema estacionario ligado, para toda $\hat{A}$ se cumple que $\langle \dot{\hat{A}} \rangle = 0$, es decir que

$$\langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle = 0.$$

Apliquemos este resultado al operador $\hat{A} = \hat{p}_r r^{s+1} = \hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r} r^s$; es evidente que si tomamos $s = 0$, obtenemos el teorema del virial usual. Queda

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{p}_r r^{s+1} \rangle = \langle \dot{\hat{p}}_r r^{s+1} \rangle + \langle \hat{p}_r \dot{\hat{r}} r^s \rangle + \cdots + \langle \hat{p}_r r^s \dot{\hat{r}} \rangle = 0.$$

Para simplificar esta expresión escribimos $\dot{r} = p_r/m$ y pasamos todas las $\hat{p}_r$ a la izquierda mediante la relación de conmutación

$$[r^n, \hat{p}_r] = i\hbar n r^{n-1}.$$

Se obtiene

$$\langle \dot{\hat{p}}_r r^{s+1} \rangle + \frac{s+1}{m}\langle \hat{p}_r^2 r^s \rangle + \frac{is(s+1)}{2}\frac{\hbar}{m}\langle \hat{p}_r r^{s-1} \rangle = 0.$$

Simplificamos ahora cada término por separado. La simplificación del último término puede hacerse notando que el mismo teorema del virial generalizado implica que $\frac{d}{dt}\langle r^s \rangle = 0$; procediendo con esta expresión como antes y despejando, se obtiene

$$\langle \hat{p}_r r^{s-1} \rangle = -i(s-1)\frac{\hbar}{2}\langle r^{s-2} \rangle.$$

Para simplificar los dos primeros términos, utilizamos el hamiltoniano del sistema. Ejemplificaremos el procedimiento con el caso del átomo hidrogenoide, cuyo hamiltoniano escribimos en la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{C}{r}.$$

De aquí se obtiene una expresión para $\dot{p}_r$ en términos de r,

$$\dot{p}_r = i/\hbar[\hat{p}_r, \hat{H}] = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{mr^3} - \frac{C}{r^2};$$

[23] J. Epstein y S. Epstein, *Am. J. Phys.* **30** (1962) 266.

al poner E en vez de $\hat{H}$, obtenemos una expresión para p_r^2 en términos de r,

$$\hat{p}_r^2 = 2m\left[E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + \frac{C}{r}\right].$$

Al sustituir los tres resultados anteriores, se obtiene la siguiente relación de recurrencia para el átomo hidrogenoide (*fórmula de Kramers*),

$$2E(s+1)\langle r^s\rangle + C(2s+1)\langle r^{s-1}\rangle + \frac{\hbar^2}{m}s\left(\frac{s^2-1}{4} - l(l+1)\right)\langle r^{s-2}\rangle = 0. \qquad (1)$$

Si seguimos el mismo procedimiento con el hamiltoniano del oscilador isotrópico con potencial $V = m\omega^2 r^2/2$, obtenemos la siguiente relación de recurrencia

$$2E(s+1)\langle r^s\rangle - \frac{1}{2}m\omega^2(2s+4)\langle r^{s+2}\rangle + \frac{\hbar^2}{m}s\left(\frac{s^2-1}{4} - l(l+1)\right)\langle r^{s-2}\rangle = 0. \quad (2)$$

Las relaciones viriales usuales derivadas en el problema ilustrativo 13.1 no son sino el caso particular $s = 0$ de las fórmulas (1) y (2) anteriores (véase el problema 13.15). Poniendo $\hbar = 0$ se obtiene la generalización del teorema del virial clásico.

Un ejercicio interesante consiste en demostrar que para un potencial central arbitrario se cumple la siguiente relación de recurrencia:[24]

$$2E(s+1)\langle r^s\rangle - 2(s+1)\langle r^s V\rangle - \langle r^{s+1}V'\rangle + \frac{\hbar^2}{m}s\left(\frac{s^2-1}{4} - l(l+1)\right)\langle r^{s-2}\rangle = 0. \quad (3)$$

Problema ilustrativo 13.4. *Demuestre que el espectro discreto de energía de un problema central resulta distinto si el sistema se trata en dos o en tres dimensiones.*[25]

Solución. Que éste debe ser el caso en general se ve simplemente recurriendo al ejemplo del oscilador armónico isotrópico. Tratando el problema en un sistema cartesiano de coordenadas obtenemos para los eigenvalores del hamiltoniano la fórmula $E_n = \hbar\omega\sum_{i=1}^{2}(n_i + 1/2) = \hbar\omega(n+1)$ con n entero en el caso bidimensional, mientras que en el caso tridimensional se obtiene $E_n = \hbar\omega\sum_{i=1}^{3}(n_i + 1/2) = \hbar\omega(n+3/2)$ con n entero. Esta transición de entero a semientero para los eigenvalores de E al pasar de dos a tres dimensiones o viceversa es característica, como se ve al resolver el caso general y queda ilustrado con las fórmulas (13.146) y (13.147).

En el caso tridimensional, la ecuación radial de Schrödinger es (13.24), es decir,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + l(l+1)\frac{\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right]u(r) = Eu(r). \qquad (1)$$

Para tratar el caso bidimensional usamos un sistema plano polar de coordenadas y escribimos la función de onda en la forma

$$\psi = \frac{u(r)}{\sqrt{r}}e^{ik\phi}. \qquad (2)$$

[24] El tema se estudia con detalle en el trabajo de G. Marc y W. G. McMillan, *Advances in Chemical Physics,* volumen 58 (Wiley, N. Y., 1985).

[25] Este tema es tratado en su contexto histórico por J. H. van Vleck en el libro *Wave Mechanics, the First Fifty Years,* editado por W. C. Price, S. S. Chissick y T. Ravensdale (Butterworth, Londres, 1973), pp. 26-37. En este trabajo se incluye también la solución del problema bidimensional de Kepler mediante métodos matriciales.

La exigencia usual de que ψ sea univaluada requiere que $|k|$ sea un entero. Procediendo como se hizo para derivar la ecuación (1), se obtiene

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\left(k-\frac{1}{2}\right)\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar^2}{2mr^2}+V(r)\right]u(r)=Eu(r). \tag{3}$$

La comparación de las ecuaciones (1) y (3) muestra que los eigenvalores de H del caso bidimensional se obtienen del tridimensional sustituyendo el número entero l por el semientero $(k-1)/2$ (obviamente E no depende del signo de k). (*cf.* con las ecuaciones (13.146) y (13.147).)

Problema ilustrativo 13.5. *Un campo electromagnético no es afectado por una transformación de norma local*

$$\mathbf{A}\to\mathbf{A}'=\mathbf{A}+\nabla\chi,\qquad \varphi\to\varphi'=\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial\chi}{\partial t},$$

en donde $\chi=\chi(\mathbf{x},t)$ es una función escalar arbitraria. Estas transformaciones de norma no afectan en forma alguna los resultados físicos en la física clásica, lo que permite concluir que los potenciales $\mathbf{A}$ y φ son entes matemáticos sin correspondencia directa con elementos del sistema físico descrito. Demuestre que algo similar ocurre en la teoría de Schrödinger, lo que se manifiesta en que la transformación de norma convierte a la función de onda en otra físicamente equivalente, que difiere de la primera por una fase local. Determine esta fase.

Solución. Usando el hamiltoniano apropiado en presencia de un campo electromagnético, ecuación (13.68), la ecuación de Schrödinger resulta

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2\psi+(V+e\varphi)\,\psi. \tag{1}$$

La transformación de norma del campo modifica esta ecuación, y con ello la función de onda. Pero como la densidad $\rho(\mathbf{x},t)=|\psi(\mathbf{x},t)|^2$ no debe ser alterada por esta transformación, la única posibilidad es una cambio de fase en ψ. Por lo tanto, la *transformación de norma cuántica* debe definirse como

$$\mathbf{A}\to\mathbf{A}'=\mathbf{A}+\nabla\chi,\qquad \varphi\to\varphi'=\varphi-\frac{1}{c}\frac{\partial\chi}{\partial t}, \tag{2a}$$

$$\psi\to\psi'=\psi e^{i(e/\hbar c)\chi}, \tag{2b}$$

y la ecuación de Schrödinger transformada resulta

$$i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}=\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)^2\psi'+(V+e\varphi')\,\psi'. \tag{2c}$$

Para demostrar que la ecuación de Schrödinger es invariante frente a la transformación propuesta debemos mostrar que esta ecuación coincide con la (1). Para ello la reescribimos en la forma

$$i\hbar e^{-i(e/\hbar c)\chi}\frac{\partial\psi'}{\partial t}=\frac{e^{-i(e/\hbar c)\chi}}{2m}\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)^2\psi'+(V+e\varphi')\,\psi. \tag{3}$$

Como

$$i\hbar e^{-i(e/\hbar c)\chi}\frac{\partial\psi'}{\partial t}=i\hbar e^{-i(e/\hbar c)\chi}\frac{\partial}{\partial t}\left[\psi e^{i(e/\hbar c)\chi}\right]=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{e}{c}\frac{\partial\chi}{\partial t}\psi=i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}+\left[e\varphi'-e\varphi\right]\psi,$$

la ecuación (3) se reduce a

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2m}e^{-i(e/\hbar c)\chi}\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)^2\psi'+\left(V+e\varphi\right)\psi. \tag{4}$$

Ahora observamos que

$$\begin{aligned}e^{-i(e/\hbar c)\chi}\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)\psi e^{i(e/\hbar c)\chi}&=e^{-i(e/\hbar c)\chi}\Big[-i\hbar e^{i(e/\hbar c)\chi}\left(\nabla\psi+i\psi\left(e/\hbar c\right)\nabla\chi\right)\\&\qquad-\frac{e}{c}\left(\mathbf{A}+\nabla\chi\right)\psi e^{i(e/\hbar c)\chi}\Big]\\&=-i\hbar\left(\nabla\psi+i\left(e/\hbar c\right)\psi\nabla\chi\right)-\frac{e}{c}\left(\mathbf{A}+\nabla\chi\right)\psi\\&=\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi.\end{aligned} \tag{5}$$

Con este resultado, en efecto, la ecuación transformada se reduce a la original.

Debemos ahora investigar qué les sucede a valores esperados importantes, como el del momento o la velocidad. De la ecuación (5) se sigue que

$$\psi'^*\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}'\right)\psi'=\psi^*\left(-i\hbar\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi, \tag{6}$$

expresión que muestra que el valor esperado de la velocidad $\mathbf{v}=\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)/m$ es invariante de la norma, pero que el valor esperado del momento mecánico $\mathbf{p}$ no lo es. Este resultado corrobora que en presencia de un campo electromagnético es preferible trabajar con el momento canónico, y no con el momento mecánico. Obsérvese que aunque la expresión $-i\hbar\nabla-(e/c)\mathbf{A}$ depende explícitamente de la norma, sus valores esperados y propios son invariantes de la norma (el cambio en la fase de la función de onda compensa el cambio en el potencial). De la ecuación (6) está claro que también la densidad de corriente

$$\mathbf{J}=\frac{1}{m}\,\mathrm{Re}\left[\psi^*\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right] \tag{7}$$

es invariante de la norma.

Problemas

13. 1. Deduzca las relaciones $\hat{\mathbf{p}}=m\dot{\hat{\mathbf{r}}},\hat{\mathbf{P}}=M\dot{\hat{\mathbf{R}}}$ para las coordenadas relativa y de centro de masa del problema de dos cuerpos, a partir de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg.

13. 2. Deduzca detalladamente las ecuaciones (13.15) y (13.16) que separan las variables relativas y CM.

13. 3. Aplique la ecuación (13.4) de Schrödinger al estudio de dos partículas libres. Transforme *la solución* al sistema de coordenadas relativas y CM y use el resultado para mostrar que se cumplen las siguientes relaciones, que son directamente derivables de la teoría general:

$$\mathbf{k} \equiv \frac{\mathbf{p}}{\hbar} = \frac{m_2\mathbf{k}_1 - m_1\mathbf{k}_2}{M} = m\left(\frac{\mathbf{k}_1}{m_1} - \frac{\mathbf{k}_2}{m_2}\right), \qquad \mathbf{K} \equiv \frac{\mathbf{P}}{\hbar} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2,$$
$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

13. 4. Considere una molécula diatómica formada por iones de carga $\pm q$ y masas m_1 y m_2, respectivamente. Demuestre que:

a) El campo gravitatorio externo (cerca de la superficie terrestre) produce un efecto sobre el movimiento del CM de la molécula, pero no sobre su movimiento interno (relativo);
b) Un campo eléctrico uniforme externo $\mathcal{E}$ en la dirección del eje Oz no afecta el movimiento del CM, pero sí el interno, debido a que se induce un momento eléctrico dipolar dado por $(\partial/\partial\mathcal{E})\,(q\mathcal{E}\cdot\mathbf{r}) = qz$. *Sugerencia:* Estudie el caso general que corresponde al potencial $V(r) = f_1 z_1 + f_2 z_2$ y particularice.

13. 5. Dos osciladores interactúan entre sí linealmente, de tal forma que el hamiltoniano del sistema es

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_1\omega^2 x_1^2 + \frac{1}{2}m_2\omega^2 x_2^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\beta(x_1 - x_2)^2.$$

Demuestre que las coordenadas relativa y CM coinciden con las coordenadas normales, separe estas variables y determine los valores propios de la energía. Estudie el espectro de energía para los casos atractivo ($\beta > 0$) y repulsivo ($\beta < 0$), en los límites $|\beta| \ll 1$ y $|\beta| \gg 1$.

13. 6. Pruebe que los coeficientes A_{lm} y B_{lm} que aparecen en las ecuaciones (13.31) son

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1-m)(l+1+m)}{(2l+1)(2l+3)}}, \qquad B_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}},$$
$$A^{\pm}_{lm} = \mp\sqrt{\frac{(l+2\pm m)(l+1\pm m)}{(2l+1)(2l+3)}}, \qquad B^{\pm}_{lm} = \pm\sqrt{\frac{(l\mp m)(l-1\mp m)}{(2l+1)(2l-1)}}.$$

13. 7. Utilice la fórmula $a_0 = \hbar^2/me^2$ para estimar el orden de magnitud de la energía del estado base del átomo de H.

13. 8. Determine el coeficiente de normalización de la función de onda radial del átomo hidrogenoide.

13. 9. Mediante la comparación de las correspondientes ecuaciones diferenciales muestre que los polinomios de Laguerre pueden escribirse como una función hipergeométrica confluente en la forma

$$Q_k^{2l+1}(\rho) = {}_1F_1(-k, 2(l+1); \rho).$$

Use este resultado para obtener los valores físicamente aceptables del número cuántico k.

13. 10. Demuestre que la solución radial regular para un oscilador armónico con potencial $m\omega^2 r^2/2$ es

$$u = ce^{-\xi^2/2}\xi^{l+1}{}_1F_1\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{E}{\hbar\omega} - l - \frac{3}{2}\right), l + \frac{3}{2}; \xi^2\right),$$

donde $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}r$ y ${}_1F_1(a, c; x)$ son funciones hipergeométricas confluentes. Determine los valores propios de la energía. Considerando el problema como el de tres osciladores armónicos independientes unidimensionales, obtenga los primeros niveles de energía. Compare resultados y estudie la degeneración comparando ambos puntos de vista.

13. 11. Demuestre que cuando $l = n - 1$, la función hidrogenoide $r^2R_{nl}^2$ tiene sólo un máximo, que se localiza en $r = a_0n^2/Z$.

13. 12. Demuestre que la excentricidad de las órbitas hidrogenoides puede tomarse como $\epsilon = \sqrt{1 - l(l+1)/n^2}$. Observe de aquí que la mínima excentricidad (lo más próximo a órbitas circulares) corresponde a $l = n - 1$ y es $\epsilon_{\text{mín}} = 1/\sqrt{n}$, que tiende a cero cuando $n \to \infty$.

13. 13. Derive los siguientes resultados para el valor esperado de r^n para el átomo hidrogenoide, donde $\rho_{\text{at}} = r/a_0$ se mide en unidades atómicas ($m = \hbar = c = 1$), es decir, $\rho_{\text{at}} = (2n/Z)\rho$:

$$\langle\rho_{\text{at}}\rangle = \frac{1}{2Z}\left[3n^2 - l(l+1)\right]; \qquad \langle\rho_{\text{at}}^2\rangle = \frac{n^2}{2Z^2}\left[5n^2 + 1 - 3l(l+1)\right];$$

$$\left\langle\frac{1}{\rho_{\text{at}}}\right\rangle = \frac{Z}{n^2}; \qquad \left\langle\frac{1}{\rho_{\text{at}}^2}\right\rangle = \frac{Z^2}{n^3(l+\frac{1}{2})}; \qquad \left\langle\frac{1}{\rho_{\text{at}}^3}\right\rangle = \frac{Z^3}{n^3l(l+1)(l+\frac{1}{2})}.$$

13. 14. Demuestre directamente la siguiente relación de recurrencia para los valores esperados de ρ^n hidrogenoides, llamada relación de Kramers (véase el problema ilustrativo 13.3):

$$\frac{4}{Z^2}(s+1)\langle\rho^s\rangle - \frac{2n}{Z}(2s+1)\langle\rho^{s-1}\rangle + \frac{1}{4}s\left[(2l+1)^2 - s^2\right]\langle\rho^{s-2}\rangle = 0.$$

13. 15. Derive la relación de recurrencia para $\langle r^s\rangle$ para el potencial $V = qr^n$. Verifique que los resultados del problema ilustrativo 13.3 son casos particulares de esta expresión.

13. 16. Demuestre que en el estado base del átomo hidrogenoide el valor esperado de r^n es

$$\langle 100|r^n|100\rangle = \frac{1}{2}\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^n (n+2)!$$

13. 17. Resuelva el problema del H con un potencial adicional γ/r^2 y muestre que para cualquier valor del parámetro $\gamma \neq 0$, se rompe la degeneración respecto de l.

13. 18. En la electrodinámica clásica el momento magnético μ_z producido por una densidad de corriente eléctrica J_{el} está dado por

$$\mu_z = \frac{1}{2c}\int(\mathbf{r} \times \mathbf{J}_{\text{el}})_z d^3x.$$

Demuestre que para cargas q discretas esta expresión se reduce a

$$\mu_z = \frac{q}{2m_0c}L_z$$

y, trasladando este resultado al caso cuántico, demuestre que

$$\langle\hat{\mu}_z\rangle = e\frac{\left\langle\hat{L}_z\right\rangle}{2m_ec} = \frac{e\hbar}{2m_ec}m$$

si la función de onda tiene la forma $\psi = \Phi(r, \theta)e^{im\varphi}$, donde Φ es una función real.

13. 19. Muestre que cuando se toman en cuenta los efectos cuadráticos del campo magnético, el momento magnético de un átomo es

$$\mu = -\mu_0 m - \frac{e^2 B}{6 m_e c^2}\langle r^2 \rangle.$$

Comentarios: El primer término representa un momento magnético permanente (independiente del campo externo) y puede tener cualquier signo; ésta es la *componente paramagnética* del momento magnético. El segundo término (que por venir de un efecto cuadrático es en general muy pequeño para campos débiles) representa un momento magnético inducido (se anula con $B = 0$), es siempre negativo y existe para todos los átomos; éste es el *momento diamagnético*. (Véase el problema ilustrativo 15.1.)

13. 20. Muestre que el valor medio del campo magnético en la dirección Oz debido al movimiento orbital del electrón de un átomo de H se puede estimar como

$$\langle B_z \rangle = -2\mu_0 \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 \frac{m}{n^3 l(l+1)(l+\frac{1}{2})}.$$

Muestre que para el estado $2p$, $\langle B_z \rangle \sim 10^4$ gauss.

13. 21. Derive detalladamente las ecuaciones (13.60) y (13.61).

13. 22. Calcule la vida media del estado $3s$ hidrogenoide.

13. 23. Estime el orden de magnitud de la vida media de los estados del H que decaen con emisión en el visible. *Sugerencia:* Confirme primero que las frecuencias en la región visible del espectro cumplen la relación *(puramente numérica)* $\omega_{\text{visible}} \approx (mc^2/8\hbar)\alpha^2$, donde α es la constante de estructura fina, $\alpha = e^2/\hbar c = {}^1/_{137}$.

13. 24. Demuestre que el modelo usado para el deuterón en la sección 13.6 predice correctamente que no existen estados ligados excitados de este sistema.

13. 25. Calcule el desfasamiento δ_0 (respecto de la onda de partícula libre) de la onda s producido por un potencial esférico uniforme de magnitud V_0, tanto en el caso atractivo como en el repulsivo. Analice los límites de k_1/k (o k_2/k, según corresponda) grande y pequeña.

13. 26. Muestre que $\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ es un eigenestado de $\hat{L}_z$ si y sólo si el vector $\mathbf{k}$ está orientado sobre el eje Oz.

13. 27. Demuestre la siguiente representación de la delta de Dirac:

$$\int_0^\infty j_l(kr) j_l(kr') k^2 \, dk = \frac{\pi}{2} \frac{\delta(r - r')}{r^2}.$$

13. 28. Demuestre que cuando un sistema cuántico posee dos o más operadores que conmutan con el hamiltoniano pero no entre sí, en general, los estados del sistema son degenerados. ¿Qué propiedad general del sistema refleja este hecho?

13. 29. Use las ecuaciones de Schrödinger para el átomo de H y para una molécula diatómica modelada con un potencial de Morse, expresadas en términos del operador $\hat{Q}_{1-}$, para relacionar el espectro del átomo de H con los parámetros y el espectro del potencial de Morse.

Problemas adicionales

13. 1. Complete el conjunto de ecuaciones de Heisenberg del problema 13.1 con las ecuaciones para $\hat{\dot{p}}$ y $\hat{\dot{P}}$. Investigue en particular el caso $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$.

13. 2. ¿Qué sucede si en el problema 13.3 se escoje la solución

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = ae^{i(\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}_2)},$$

en vez de

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\,\psi_2(\mathbf{r}_2) = Ae^{i(\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{r}_1 + \mathbf{k}_2\cdot\mathbf{r}_2)}?$$

13. 3. Demuestre que en presencia de un campo magnético se cumple que $m\hat{v}_i = \hat{p}_i - (e/c)A_i$, y que las velocidades $\hat{v}_i = \dot{x}_i$ satisfacen las reglas de conmutación

$$[\hat{v}_i, \hat{v}_j] = \frac{ie\hbar}{m^2c}\varepsilon_{ijk}B_k.$$

13. 4. Verifique que si la función de onda de un rotor rígido se escribe en la forma indicada por el análisis del problema ilustrativo 13.2,

$$\psi(t) = \sum_{l,m} c_{lm}Y_l^m e^{-iE_l t/\hbar},$$

el valor esperado de z depende del tiempo de acuerdo con la ley

$$\langle z\rangle = \sum_{l,m}\left[\sqrt{\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}}c^*_{l+1,m}c_{lm}\exp(i\omega_{l+1,l}t) + \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}}c^*_{l-1,m}c_{lm}\exp(-i\omega_{l,l-1}t)\right].$$

Observe que z conmuta con $\hat{L}_z$ pero no con el hamiltoniano. Explique cualitativamente esta dependencia en el tiempo. (Véase el problema 9.20.)

13. 5. Un oscilador tridimensional se halla en un estado con $m = 0$ que es superposición del estado base y un primer estado excitado. Determine, usando convenciones apropiadas, la superposición que maximiza $\langle z\rangle$.

13. 6. Una partícula sin espín se mueve en un pozo cuadrado esférico de profundidad V_0 y radio a. ¿Cuál es el máximo valor del momento angular en el que pueden existir estados ligados?

13. 7. Compruebe que el grado de degeneración del nivel estacionario de un oscilador isotrópico bidimensional con energía $(N+1)\hbar\omega$, $N = 2n+|m|+1$, $|m| = l$, es $g_N = N+1$.

13. 8. Determine los operadores $\hat{a}_-, \hat{a}_-^\dagger$ para un oscilador isotrópico bidimensional dados por

$$\hat{a}_+ = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x - i\hat{a}_y), \qquad \hat{a}_- = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_x + i\hat{a}_y)$$

en la representación r, φ. Demuestre que

$$\psi_{0,n_-}(\xi,\varphi) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi n_-!}}e^{-in_-\varphi}\xi^{n_-}e^{-\xi^2/2}$$

y construya las funciones de onda $\psi_{n_+,n_-}(\xi,\varphi)$ que describen los estados $(n,m) = (1,\pm1)$, $(2,\pm2)$, $(2,0)$, con $n = n_+ + n_-$, $m = n_+ - n_-$.

13. 9. Derive la ecuación

$$|\alpha_+, \alpha_-\rangle = \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty} c_{n_x}(\alpha_x)c_{n_y}(\alpha_y)\,|\varphi_{n_+n_-}\rangle$$

que describe los estados coherentes de un oscilador isotrópico bidimensional.

13. 10. Derive detalladamente las siguientes expresiones para el valor esperado de algunas variables dinámicas de un oscilador isotrópico bidimensional, determinados sobre sus estados coherentes:

$$\langle x(t)\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,|\alpha_x|\cos\left(\omega t-\phi_x\right), \qquad \langle y(t)\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\,|\alpha_y|\cos\left(\omega t-\phi_y\right),$$
$$\langle \hat{p}_x(t)\rangle = m\frac{d\,\langle x(t)\rangle}{dt}, \qquad \langle \hat{p}_y(t)\rangle = m\frac{d\,\langle y(t)\rangle}{dt},$$
$$\left\langle \hat{L}_z(t)\right\rangle = 2\hbar\,|\alpha_x|\,|\alpha_y|\,\mathrm{sen}\left(\phi_y-\phi_x\right).$$

Todos estos resultados coinciden con las correspondientes expresiones clásicas cuando se pone $|\alpha_x|^2\cos^2\phi_x = m\omega\bar{x}^2_{0\,\mathrm{clás}}/2\hbar$, etc., como es de esperar. Muestre que además

$$\left\langle \hat{N}_x\hat{N}_y\right\rangle = \left\langle \hat{N}_x\right\rangle\left\langle \hat{N}_y\right\rangle;$$
$$\left\langle \left(\Delta\hat{N}\right)^2\right\rangle = \left\langle \left(\Delta\hat{N}_x\right)^2\right\rangle + \left\langle \left(\Delta\hat{N}_y\right)^2\right\rangle = |\alpha_x|^2+|\alpha_y|^2;$$
$$\left\langle \left(\Delta\hat{L}_z\right)^2\right\rangle = \left(|\alpha_x|^2+|\alpha_y|^2\right)\hbar^2 = \left\langle \left(\Delta\hat{N}\right)^2\right\rangle\hbar^2;$$
$$\left\langle \left(\Delta\hat{H}\right)^2\right\rangle = \left(|\alpha_x|^2+|\alpha_y|^2\right)\hbar^2\omega^2 = \left\langle \left(\Delta\hat{L}_z\right)^2\right\rangle\omega^2.$$

Discuta estos resultados.

13. 11. Demuestre que $\hat{\mathbf{p}}^2 = (\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}}\cdot\hat{\mathbf{p}}) + \hat{\mathbf{J}}^2/\mathbf{r}^2$.

13. 12. Demuestre que la ecuación

$$\left\langle \frac{1}{\mathrm{sen}^2\,\theta}\right\rangle = \frac{2l+1}{2\,|m|}$$

equivale a la siguiente fórmula integral para los polinomios de Legendre:

$$\int_{-1}^{1}\left[P_l^m(x)\right]^2\frac{dx}{1-x^2} = \frac{1}{m}\frac{(l+m)\,!}{(l-m)\,!}, \quad m=1,2,\ldots,l.$$

13. 13. Calcule la probabilidad de que en un átomo de hidrógeno en su estado base, el electrón y el protón se separen más allá del valor permitido por la mecánica clásica a la misma energía.

13. 14. Calcule la probabilidad de que el electrón de un átomo de hidrógeno en el estado ψ_{200} se encuentre a una distancia del núcleo menor que el radio de Bohr.

13. 15. Compare los valores de $\langle r\rangle$, $\left\langle r^{-2}\right\rangle$ y $\left\langle r^{-3}\right\rangle$ para el átomo de hidrógeno con los promedios temporales obtenidos en la teoría de Bohr.

13. 16. Utilizando la ecuación radial de Schrödinger para R_{nl}, encuentre una expresión para $\left\langle r^{-2}\right\rangle$.

13. 17. Utilizando la relación de Kramers demostrada en el problema 13.14, calcule $\left\langle r^{-3}\right\rangle$ y $\left\langle r^{-4}\right\rangle$ a partir del valor obtenido para $\left\langle r^{-2}\right\rangle$ en el problema 13.13.

13. 18. Suponga que la solución de la ecuación de Schrödinger radial para el átomo hidrogenoide puede escribirse en la forma

$$R\left(\rho\right) = \rho^l e^{-\rho}\sum_{n=0}^{\infty}a_n\rho^n$$

y determine la relación de recurrencia que cumplen los coeficientes a_n. Verifique que las soluciones conocidas satisfacen esta relación.

13. 19. Un electrón en el campo coulombiano de un protón en reposo se encuentra en el estado descrito por la función de onda

$$\psi = \tfrac{1}{6}\left[4\psi_{100}(\mathbf{r}) + 3\psi_{211}(\mathbf{r}) - \psi_{210}(\mathbf{r}) + \sqrt{10}\psi_{21-1}(\mathbf{r})\right].$$

Determine el valor esperado de la energía, de $\hat{\mathbf{L}}^2$ y de $\hat{L}_z$.

13. 20. Un átomo de hidrógeno se encuentra en el estado $n = 2$, $l = 1$, $m = 0$. Exprese la correspondiente función de onda electrónica en el espacio de momentos.

13. 21. Compare la energía liberada durante la transición $n = 2 \to n = 1$ en un átomo de hidrógeno, uno de deuterio y un ion He^{3+}.

13. 22. Determine para cada uno de los tres casos del problema anterior la corrección a la energía de transición debida al retroceso del núcleo.

13. 23. Determine la función de onda normalizada en coordenadas parabólicas para un átomo de hidrógeno con $n = 2$, $m = 0$; exprese la solución como una combinación lineal de las funciones de onda correspondientes, escritas en coordenadas esféricas.

13. 24. Resuelva el problema del átomo de hidrógeno empleando un sistema de coordenadas parabólicas.

13. 25. Determine la longitud de onda de las tres líneas Zeeman producidas en la transición $3d \to 2p$ de un átomo de hidrógeno colocado en un campo magnético de 10^4 gauss.

13. 26. Considere una partícula ligada a un pozo rectangular esférico de radio a y profundidad V_0. Determine el mínimo valor que debe tener V_0 para que exista un estado ligado de energía y momento angular nulos.

13. 27. Un electrón está atrapado dentro de una esfera rígida de radio R, y se encuentra en su estado base. Determine la presión que ejerce sobre la superficie de la esfera. *Sugerencia:* Considere una pequeña expansión de la esfera.

13. 28. El isótopo H^3, llamado tritio, decae espontáneamente, al emitir un electrón con energía máxima de 17 keV; en este decaimiento β el núcleo se transforma en He^3 y el átomo resultante queda ionizado una vez. Determine la probabilidad de que al decaer un átomo de tritio en su estado base, el ion de helio producido quede en un estado con número cuántico principal $n = 2$. Desprecie el retroceso atómico y cualquier efecto del electrón emitido sobre el ion.

13. 29. Considere el estado hidrogenoide con números cuánticos $n, l = n - 1$, $m = l$. Para n grande puede considerarse que este estado corresponde a la descripción de un átomo de Bohr en una órbita circular. Demuestre que para $n \gg 1$ en efecto la distribución radial $|R_{nl}(r)|^2$ está fuertemente concentrada en un rango radial alrededor del valor medio $r_n = \langle n|\, r\, |n\rangle = a_0 n(n + 1/2)$ y que la probabilidad angular $\left|Y_n^{n-1}(\theta,\varphi)\right|^2 \propto \operatorname{sen}^{2(n-1)}\theta$ está concentrada alrededor del plano ecuatorial $\theta = \pi/2$. (Nótese que el valor del número cuántico magnético es poco significativo.)

13. 30. Utilice el método WKB para encontrar las eigenfunciones radiales para una partícula que se mueve en un campo con simetría esférica.

13. 31. Un campo central da lugar a un espectro discreto de energías. Demuestre que el mínimo de la energía para una l dada se incrementa con l.

13. 32. Determine los estados estacionarios de una partícula de masa m_0 en el potencial

$$V(r) = -2V_0\left(\frac{a}{r} - \frac{a^2}{2r^2}\right), \quad a, V_0 > 0.$$

14. Métodos aproximados II: Teoría de perturbaciones independientes del tiempo

14.1. Teoría de perturbaciones de sistemas no degenerados

CON FRECUENCIA no es posible resolver exactamente la ecuación de Schrödinger de un problema dado; en ocasiones tampoco es conveniente obtener la solución exacta aunque ello sea posible, pues su complicada estructura la haría poco útil o transparente. En tales situaciones se recurre a métodos aproximados de solución como, por ejemplo, el método WKB expuesto en el capítulo 7. En cada caso debe elegirse con cuidado el método por usar, pues aunque varios puedan utilizarse con propósitos análogos, uno puede resultar ventajoso sobre los otros por alguna razón.

Hay una situación general que frecuentemente se deja analizar con éxito con los métodos de la teoría de perturbaciones. Es el caso en que el problema planteado puede considerarse "razonablemente" como una modificación más o menos pequeña de un problema ya resuelto. Por ejemplo, vimos en el capítulo anterior que si colocamos un átomo en un campo magnético externo, el hamiltoniano es $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{mag}}$, en donde $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano del sistema en ausencia del campo magnético externo y $\hat{H}_{\text{mag}} = -(\mu_0/\hbar)\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ es el hamiltoniano de interacción entre el electrón orbital y el campo (véase la ecuación (13.75)). En este caso, mientras el campo externo no sea excesivamente elevado, su efecto se reducirá a modificar poco el comportamiento que produce $\hat{H}_0$; por lo tanto podemos considerar el problema como el del hamiltoniano $\hat{H}_0$ perturbado por la interacción magnética. En estas condiciones, cabría esperar que los niveles de energía y las eigenfunciones de $\hat{H}$ se aproximen mucho a las de $\hat{H}_0$, con correcciones pequeñas debidas a la perturbación. Ésta es precisamente la idea que maneja la teoría de perturbaciones que vamos a desarrollar a continuación.[1]

[1] La teoría cuántica de perturbaciones tiene su origen en la teoría clásica de perturbaciones. El ejemplo prototipo de esta última es el sistema solar, en el cual la órbita de cada planeta puede estudiarse por separado, como si los otros planetas y demás elementos menores del sistema no existieran. Los efectos de todos éstos se pueden agregar como pequeñas perturbaciones, las que se calculan a su vez por separado, una por una.

El hamiltoniano del problema lo escribimos como $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, en donde $\hat{V}$ es el potencial perturbativo; como ilustra el ejemplo magnético, $\hat{V}$ puede depender tanto de la posición como de otros operadores. En este capítulo nos centraremos en el estudio de problemas estacionarios, por lo que la ecuación por resolver es

$$\hat{H}\Psi_n = (\hat{H}_0 + \hat{V})\Psi_n = E_n\Psi_n. \tag{14.1}$$

A su vez, el problema estacionario no perturbado, cuya solución se supone completamente conocida, es

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n^{(0)}\psi_n. \tag{14.2}$$

Hemos agregado aquí un superíndice (0) a los eigenvalores $E_n^{(0)}$ del hamiltoniano $\hat{H}_0$ para distinguirlos de los correspondientes eigenvalores E_n del hamiltoniano perturbado (o total) $\hat{H}$. En esta sección nos reducimos al caso de sistemas no degenerados, para los cuales la función de onda del estado perturbado n difiere poco de la del correspondiente estado n no perturbado. Más adelante tendremos oportunidad de ver que esto no es necesariamente válido para niveles degenerados, si la perturbación rompe la degeneración. Por lo pronto, podemos proponer que $\Psi_n = \psi_n + \varphi_n$, en donde φ_n representa la modificación de la función de onda debida a la perturbación, que consideraremos pequeña.

La idea básica es usar las eigenfunciones no perturbadas ψ_n como base para desarrollar la función desconocida φ_n, escribiendo

$$\Psi_n = \psi_n + \sum_k C_{nk}\psi_k. \tag{14.3}$$

Sustituimos esta expresión en (14.1), restamos del resultado la ecuación (14.2) y escribimos la energía E_n en la forma

$$E_n = E_n^{(0)} + \delta E_n, \tag{14.4}$$

para obtener

$$\sum_k C_{nk}E_k^{(0)}\psi_k + \hat{V}\psi_n + \sum_k C_{nk}\hat{V}\psi_k = \sum_k C_{nk}E_n^{(0)}\psi_k + \delta E_n\psi_n + \delta E_n\sum_k C_{nk}\psi_k.$$

Para transformar el problema en uno algebraico multiplicamos esta ecuación por ψ_l^* e integramos. Al escribir los elementos de matriz del potencial en la forma usual $V_{nl} = \langle n|\hat{V}|l\rangle$, queda

$$\sum_k V_{lk}C_{nk} + V_{ln} - (E_n^{(0)} - E_l^{(0)} + \delta E_n)C_{nl} = \delta E_n\delta_{nl}. \tag{14.5}$$

El índice n denota el estado que estamos estudiando mientras que l puede tomar cualquier valor posible; así, la igualdad (14.5) representa un sistema (en general infinito) de ecuaciones algebraicas para los coeficientes C_{nl} del desarrollo (14.3) de la función de onda y para las correcciones δE_n a la energía. Aunque en general no es posible resolver exactamente este sistema (las ecuaciones no son lineales), podemos obtener algunas conclusiones generales como sigue. Tomando $l = n$ en la ecuación anterior queda

$$\sum_k V_{nk}C_{nk} + V_{nn} - \delta E_n C_{nn} = \delta E_n. \tag{14.6}$$

Extraemos ahora de la suma el término con $k = n$ y despejamos δE_n para obtener

$$\delta E_n = V_{nn} + \frac{\sum' V_{nk} C_{nk}}{1 + C_{nn}}, \tag{14.7}$$

en donde la prima en la suma significa que debe excluirse el término con $k = n$, $\sum' \equiv \sum_{k \neq n}$.

Esta expresión muestra que los efectos de la perturbación se manifiestan directamente en la energía del sistema (con el término V_{nn}) y a través de la modificación de la distribución de partículas (por los términos que contienen los coeficientes C_{nk}); como veremos más adelante (ecuaciones (14.13) y (14.14), por ejemplo), el efecto directo es de primer orden, mientras que el efecto indirecto es al menos de segundo orden, precisamente por su carácter indirecto. Tomamos ahora $l \neq n$ en (14.5) y eliminamos δE_n con ayuda de (14.7), para obtener, después de pequeños rearreglos,

$$\sum_{k \neq n, l} V_{lk} C_{nk} + (1 + C_{nn}) V_{ln} - \left(E_n^{(0)} - E_l^{(0)} + V_{nn} - V_{ll} + \frac{\sum' V_{nk} C_{nk}}{1 + C_{nn}} \right) C_{nl} = 0, \quad (n \neq l). \tag{14.8}$$

Este sistema (evidentemente no lineal) nos permite determinar, en principio, los coeficientes C_{nl} para $n \neq l$. Para determinar C_{nn} exigimos que la función Ψ_n esté normalizada a la unidad, es decir, que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle &= \langle \psi_n + \sum_k C_{nk}^* \psi_k | \psi_n + \sum_{k'} C_{nk'} \psi_{k'} \rangle \\ &= 1 + \sum_{k'} C_{nk'} \delta_{nk'} + \sum_k C_{nk}^* \delta_{nk} + \sum_{kk'} C_{nk}^* C_{nk'} \delta_{kk'} \\ &= 1 + C_{nn} + C_{nn}^* + \sum_k |C_{nk}|^2 = 1 \end{aligned}$$

o, lo que es lo mismo,

$$|C_{nn}|^2 + 2 \operatorname{Re} C_{nn} + \sum{}' |C_{nk}|^2 = 0. \tag{14.9}$$

Conocidos C_{nk} para $n \neq k$, esta ecuación determina la función $(\operatorname{Re} C_{nn})^2 + 2 \operatorname{Re} C_{nn} + (\operatorname{Im} C_{nn})^2$; como no hay más condiciones por satisfacer, podemos fijar arbitrariamente, digamos, el valor de $\operatorname{Im} C_{nn}$, que tomaremos como cero, lo que equivale a escoger C_{nn} real. Con ello la ecuación anterior da

$$1 + C_{nn} = \sqrt{1 - \sum{}' |C_{nk}|^2} \tag{14.10}$$

(la solución negativa es inaceptable, puesto que por hipótesis $|C_{nn}|$ es pequeño comparado con la unidad). Tomadas en conjunto, las ecuaciones (14.8) y (14.10) determinan todos los coeficientes C_{kl} del desarrollo, con lo que las funciones de onda y (con la ayuda de (14.7)) los eigenvalores de la energía quedan determinados. Sin embargo, la complejidad del sistema de ecuaciones anterior, que es exacto, obliga

en prácticamente todos los casos a buscar una solución aproximada. A continuación se muestra una forma sistemática de proceder en la teoría de perturbaciones.

Para mayor claridad en la exposición es conveniente reescribir el potencial de perturbación en la forma $\lambda\hat{V}$, en donde el parámetro auxiliar λ (que en todos los resultados finales haremos igual a la unidad) nos sirve para determinar a simple vista el orden de pequeñez de un término por simple inspección del factor λ^n, que muestra que el término respectivo es de orden n. Expresamos tanto los coeficientes C_{kl} como las correcciones a la energía δE_n como una suma de contribuciones de primero, segundo, tercero, ... órdenes, como sigue,[2]

$$\begin{aligned} C_{nl} &= \lambda C_{nl}^{(1)} + \lambda^2 C_{nl}^{(2)} + \lambda^3 C_{nl}^{(3)} + \cdots \\ \delta E_n &= \lambda \delta E_n^{(1)} + \lambda^2 \delta E_n^{(2)} + \lambda^3 \delta E_n^{(3)} + \cdots \end{aligned} \tag{14.11}$$

Aquí también los factores λ^k indican el orden de pequeñez del término. Al sustituir en (14.10) obtenemos

$$\begin{aligned} 1 + \lambda C_{nn}^{(1)} + \lambda^2 C_{nn}^{(2)} + \cdots &= \Big[1 - \sum{}' |\lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \cdots|^2\Big]^{1/2} \\ &= 1 - \frac{1}{2}\lambda^2 \sum{}' |C_{nk}^{(1)}|^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}\lambda^3 \sum{}' (C_{nk}^{(1)*} C_{nk}^{(2)} + C_{nk}^{(1)} C_{nk}^{(2)*}) + \cdots \end{aligned}$$

Al igualar los coeficientes de cada potencia de λ en ambos miembros de esta expresión, queda el sistema

$$C_{nn}^{(1)} = 0; \qquad C_{nn}^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum{}' |C_{nk}^{(1)}|^2, \ldots \tag{14.12}$$

Estos resultados muestran que la corrección a los coeficientes C_{nn} a primer orden es nula, pero que a segundo orden es $(-1/2)\sum_{n\neq k} |C_{nk}^{(1)}|^2$, y así sucesivamente.

Para obtener las correcciones a la energía a los diferentes órdenes de aproximación, sustituimos (14.11) y (14.12) en (14.7), para obtener

$$\begin{aligned} \delta E_n &= \lambda \delta E_n^{(1)} + \lambda^2 \delta E_n^{(2)} + \cdots \\ &= \lambda V_{nn} + \lambda \sum_k{}' V_{nk} (\lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \cdots)(1 - \lambda^2 C_{nn}^{(2)} + \cdots) \\ &= \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_k{}' C_{nk}^{(1)} V_{nk} + \lambda^3 \sum{}' C_{nk}^{(2)} V_{nk} \\ &\quad + \lambda^4 \sum_k{}' (C_{nk}^{(3)} - C_{nk}^{(1)} C_{nk}^{(2)}) V_{nk} + \cdots \end{aligned}$$

Al comparar los coeficientes de las diferentes potencias de λ se obtiene

$$\delta E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle n|\hat{V}|n\rangle, \tag{14.13}$$

$$\delta E_n^{(2)} = \sum{}' C_{nk}^{(1)} \langle n|\hat{V}|k\rangle, \tag{14.14}$$

[2] Esto equivale a suponer que las soluciones son funciones analíticas del parámetro λ, lo que no es necesariamente cierto. En este último caso lo normal es que el desarrollo perturbativo no sea convergente.

y así sucesivamente para los órdenes superiores. La fórmula (14.13) es indudablemente el resultado más importante de la teoría de perturbaciones; ella nos permite ver que la corrección a la energía a primer orden de la teoría de perturbaciones está dada por el valor esperado del hamiltoniano de perturbación, calculado con la función de onda no perturbada del nivel correspondiente. Analizaremos la fórmula (14.14) después de determinar las correcciones a las funciones de onda. Para ello procedemos igual que antes, sustituyendo (14.11) y (14.14) en (14.8), para obtener

$$\lambda\left[V_{ln}-(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})C_{nl}^{(1)}\right]+\lambda^2\left[\sum_{k\neq l,n}C_{nk}^{(1)}V_{lk}-(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})C_{nl}^{(2)}\right.$$
$$\left.-(V_{nn}-V_{ll})C_{nl}^{(1)}\right]+\lambda^3\left[V_{ln}C_{nn}^{(2)}+\sum_{k\neq l,n}C_{nk}^{(2)}V_{lk}-(E_n^{(0)}-E_l)C_{nl}^{(3)}\right.$$
$$\left.-(V_{nn}-V_{ll})C_{nl}^{(2)}-{\sum}'V_{nk}^{(0)}C_{nk}^{(1)}C_{nl}\right]+\cdots=0.$$

Para que este sistema se satisfaga a todos los órdenes de la teoría de perturbaciones, el coeficiente de cada potencia de λ debe anularse por separado. Este requerimiento nos da el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} V_{ln}-(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})C_{nl}^{(1)}&=0,\\ \sum_{k\neq n,l}V_{lk}C_{nk}^{(1)}-(E_n^{(0)}-E_l^{(0)})C_{nl}^{(2)}-(V_{nn}-V_{ll})C_{nl}^{(1)}&=0. \end{aligned}\tag{14.15}$$

Si $E_n^{(0)}-E_l^{(0)}\neq 0$ para toda l y n, es decir, si el nivel n no es degenerado (o más en general, si la diferencia anterior no es excesivamente pequeña, es decir, si no existen parejas de niveles de energía muy cercanos), puede resolverse satisfactoriamente el sistema anterior, obteniéndose

$$C_{nl}^{(1)}=\frac{V_{ln}}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}},\tag{14.16}$$

$$\begin{aligned} C_{nl}^{(2)}&=\frac{\sum_{k\neq n,l}V_{lk}C_{nk}^{(1)}-(V_{nn}-V_{ll})C_{nl}^{(1)}}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}}\\ &=\frac{1}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}}\left[\sum_{k\neq n,l}\frac{V_{lk}V_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}+\frac{(V_{ll}-V_{nn})V_{ln}}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}}\right], \end{aligned}\tag{14.17}$$

y así sucesivamente para las correcciones superiores. Usualmente la teoría de perturbaciones se lleva sólo a primero o segundo orden, por lo que no escribiremos resultados finales más allá de lo requerido. Es importante subrayar que la primera de las ecuaciones (14.15) es inconsistente si existe degeneración, pues en tal caso se tendría que entre estados degenerados debería cumplirse que $\langle l|\hat{V}|n\rangle=0$ para $\hat{V}$ arbitraria, cosa que evidentemente no es cierta en general. La teoría del caso degenerado la desarrollaremos más adelante, pero esta observación ya anticipa que será necesario pasar a una base que diagonalice el hamiltoniano de perturbación.

Las fórmulas (14.16) y (14.17) nos permiten calcular las funciones de onda hasta primero o segundo orden de la teoría de perturbaciones correctamente normalizadas. Podemos ahora sustituir (14.16) en (14.14) para obtener una fórmula explícita para las correcciones a la energía a segundo orden,

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} V_{nk} C_{nk}^{(1)} = \sum_{k\neq n} V_{nk} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}},$$

la que puede reescribirse en la siguiente forma, tomando en cuenta que $\hat{V}$ es hermitiano,

$$\delta E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{14.18}$$

Ésta es también una fórmula importante, ya que en muchas ocasiones las correcciones a la energía a primer orden se anulan y los efectos importantes sobre los niveles de energía ocurren a segundo orden. De esta fórmula vemos, en particular, que si n se refiere al estado base, cada término de (14.18) será negativo, por lo que esta corrección resultará negativa; es decir, la corrección a primer orden de la teoría de perturbaciones $\langle 0|\hat{V}|0\rangle$ a la energía E_0 del estado base $|0\rangle$ siempre se excede. Vamos a demostrar que este resultado puede generalizarse, para lo que escribimos la función de onda perturbada en la forma

$$\Psi = \psi G \tag{14.19}$$

y sustituimos en la ecuación (14.1), restando del resultado la ecuación no perturbada (14.2). Se obtiene, después de dividir entre G,

$$\psi \delta E = \hat{V}\psi - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\left(\frac{\nabla^2 G}{G}\right)\psi + 2\left(\frac{\nabla G}{G}\right)\cdot\nabla\psi\right]. \tag{14.20}$$

Una integración por partes muestra que

$$\int \psi^* \frac{\nabla G}{G}\cdot\nabla\psi dx = -\int\left[\psi\frac{\nabla G}{G}\cdot\nabla\psi^* + \psi^*\frac{\nabla^2 G}{G}\psi - \psi^*\left(\frac{\nabla G}{G}\right)^2\psi\right]dx;$$

si ψ es real (por ejemplo, para estados s), el primer término del lado derecho es el negativo del término del lado izquierdo y podemos escribir

$$2\int \psi^*\frac{\nabla G}{G}\cdot\nabla\psi dx = -\int\psi^*\left[\frac{\nabla^2 G}{G} - \left(\frac{\nabla G}{G}\right)^2\right]\psi dx.$$

Si tomamos ahora el valor esperado de (14.20) y sustituimos el resultado anterior, queda

$$\delta E = \left\langle V - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\nabla G}{G}\right)^2\right\rangle. \tag{14.21}$$

En el caso estudiado, es fácil ver que G puede tomarse real si V es real (por ejemplo, a partir de la ecuación (14.20)); en tal caso la corrección $\langle V\rangle$ a la energía a primer

orden de la teoría de perturbaciones es siempre en exceso para todos los niveles del sistema con ψ real, ya que la corrección restante a todo orden de la teoría de perturbaciones, es decir

$$(-\hbar^2/2m)\langle(\nabla G/G)^2\rangle,$$

es negativa o nula (véase el problema (14.21)).

Regresando a la expresión (14.18) para la corrección a la energía a segundo orden, vemos que si tal corrección entre los niveles n y k es importante y si $E_k^{(0)} > E_n^{(0)}$, la energía del estado n desciende, mientras que si $E_k^{(0)} < E_n^{(0)}$, E_n asciende respecto de $E_n^{(0)}$; en ambos casos los niveles E_n y E_k tienden a separarse más. A este fenómeno se le conoce como *repulsión de niveles*.

14.2. Oscilador armónico simple en un campo eléctrico uniforme

Como ejemplo de aplicación de los resultados anteriores, vamos a estudiar el problema de un oscilador armónico unidimensional sumergido en un campo eléctrico uniforme, constante, orientado en la dirección de oscilación. El problema es interesante porque su solución perturbativa es simple e ilustrativa, además de que puede resolverse con exactitud, lo que permite la comparación de resultados. Este hecho nos será muy útil para percibir, al menos con un ejemplo específico, las limitaciones y méritos connaturales del método perturbativo, que podemos sintetizar de manera esquemática como sigue. Supóngase que la teoría de perturbaciones nos ha llevado, en cierta aproximación, a una solución de la forma $f(x) = 1 - x + x^2/2$; ésta es claramente una información útil, pero de ella sola es imposible saber que la solución exacta es, digamos, $f_{\text{exac}}(x) = e^{-x}$, y no otra función de x. En otras palabras, la teoría arroja predicciones incorrectas del comportamiento del sistema para valores de x que se aproximan al valor 1 o lo exceden. Está claro que la forma cerrada da muchísima más información (cualitativa y cuantitativa) que su aproximación perturbativa, aunque ambas sean numéricamente coincidentes en lo sustancial en el rango de validez de la aproximación, y ésta sea correcta y suficiente para muchos propósitos. Este tipo de limitaciones son intrínsecas al método perturbativo y deben tenerse presentes en sus aplicaciones.

El hamiltoniano del problema planteado es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 - e\mathcal{E}x, \tag{14.22}$$

en donde $\mathcal{E}$ representa la intensidad del campo eléctrico aplicado y $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano de un oscilador armónico de frecuencia ω. Los elementos de matriz del potencial de perturbación son

$$\langle n|\hat{V}|m\rangle = -e\mathcal{E}\langle n|x|m\rangle, \tag{14.23}$$

en donde $|n\rangle$ representa los vectores propios de $\hat{H}_0$. De las ecuaciones (11.37) y (11.38) sabemos que sólo los elementos de matriz x_{nm} con $m = n \pm 1$ son diferentes de cero para un oscilador armónico, y que éstos son

$$\langle n|\hat{V}|n-1\rangle = -\tfrac{1}{\sqrt{2}}e\mathcal{E}\alpha_0\sqrt{n}, \tag{14.24a}$$

$$\langle n|\hat{V}|n+1\rangle = -\tfrac{1}{\sqrt{2}}e\mathcal{E}\alpha_0\sqrt{n+1}, \tag{14.24b}$$

en donde $\alpha_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$ (ecuación (11.22)). Por lo tanto, a primer orden de la teoría de perturbaciones no hay cambio en la energía:

$$\delta E_n^{(1)} = \langle n|\hat{V}|n\rangle = 0. \tag{14.25}$$

Calcularemos entonces las correcciones a la energía a segundo orden. De (14.18) obtenemos, usando (11.31) para $E_n^{(0)}$,

$$\delta E_n^{(2)} = \sum{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{1}{h\omega} \sum{}' \frac{|V_{nm}|^2}{n-m} = \frac{1}{\hbar\omega}\left[|V_{n,n-1}|^2 - |V_{n,n+1}|^2\right] = \frac{e^2\mathcal{E}^2\alpha_0^2}{2\hbar\omega}(n-n-1),$$

es decir,

$$\delta E^{(2)} \equiv \delta E_n^{(2)} = -\frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}. \tag{14.26}$$

Este resultado muestra que la energía de todos los estados decrece por la misma cantidad $m\omega^2 x_0^2/2$, en donde $x_0 = e\mathcal{E}/m\omega^2$. Para conocer las funciones de onda a primer orden usamos la fórmula (14.16),

$$C_{nl}^{(1)} = \frac{V_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} = \frac{V_{ln}}{\hbar\omega(n-l)}. \tag{14.27}$$

Se obtiene

$$C_{n,n-1}^{(1)} = -\frac{e\mathcal{E}\alpha_0}{\sqrt{2}\hbar\omega}\sqrt{n} = -q\sqrt{n}, \qquad C_{n,n+1}^{(1)} = \frac{e\mathcal{E}\alpha_0}{\sqrt{2}\hbar\omega}\sqrt{n+1} = q\sqrt{n+1},$$

en donde $q = e\mathcal{E}\alpha_0/\sqrt{2}\hbar\omega = x_0/\sqrt{2}\alpha_0$. Por lo tanto, la función de onda a primer orden de la teoría de perturbaciones es (a partir de (14.3)):

$$\Psi_n = \psi_n - q\sqrt{n}\psi_{n-1} + q\sqrt{n+1}\psi_{n+1}. \tag{14.28}$$

Resolveremos ahora el problema de manera exacta, para comparar resultados. Para ello escribimos el hamiltoniano en la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 - e\mathcal{E}x = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{e\mathcal{E}}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{e^2\mathcal{E}^2}{2m\omega^2}, \tag{14.29}$$

que muestra que el efecto del campo es un desplazamiento de la posición de equilibrio del oscilador por la distancia $x_0 = e\mathcal{E}/m\omega^2$. La ecuación exacta de Schrödinger es (tomamos en cuenta que $e^2\mathcal{E}^2/2m\omega^2 = m\omega^2 x_0^2/2$):

$$E_n\Psi_n = (E_n^{(0)} + \delta E_n)\Psi_n = \hat{H}_0\Psi_n - \tfrac{1}{2}m\omega^2 x_0^2\Psi_n, \tag{14.30}$$

en donde las funciones de onda perturbadas están relacionadas con las del problema no perturbado mediante la expresión

$$\Psi_n(x) = \psi_n(x - x_0). \tag{14.31}$$

Pasando a la nueva variable $y = x - x_0$ comprobamos que $E_n^{(0)}\Psi_n = \hat{H}_0\Psi_n$; al restar este resultado de la expresión (14.30) obtenemos

$$\delta E_n = -\tfrac{1}{2}m\omega^2 x_0^2,$$

resultado que coincide con la ecuación (14.26), pero que aquí es exacto. Si desarrollamos $\psi_n(x - x_0)$ en torno a x en serie de Taylor y aproximamos hasta términos de primer orden, obtenemos

$$\Psi_n(x) = \psi_n(x - x_0) = \psi_n(x) - x_0\frac{d\psi_n}{dx}; \tag{14.32}$$

usamos entonces las ecuaciones (11.40) para calcular ψ_n':

$$\frac{d\psi_n}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2}\alpha_0}\left(\sqrt{n}\psi_{n-1} - \sqrt{n+1}\psi_{n+1}\right). \tag{14.33}$$

Al sustituir esta expresión en la anterior obtenemos precisamente (14.28). La comparación entre las ecuaciones (14.28) y (14.32) ejemplifica con claridad las posibilidades y limitaciones propias del método perturbativo.

14.3. Teoría de perturbaciones de sistemas degenerados

Las ecuaciones exactas de la teoría desarrollada en la sección 14.1 y, en particular, las ecuaciones (14.7), (14.8) y (14.10) son evidentemente aplicables también al estudio de niveles degenerados. Fue precisamente al hacer las aproximaciones en la primera de las ecuaciones (14.11) en donde se introdujo la hipótesis que limitó el análisis perturbativo al caso no degenerado. Para ver esto, reescribimos la ecuación (14.5) para $n \neq l$, pero suponiendo que los estados n y l son degenerados, es decir, que $E_l^{(0)} = E_n^{(0)}$ para alguna l; queda

$$\lambda(V_{ln} + \sum_k V_{lk}C_{nk} - \delta E_n^{(1)}C_{nl} + \cdots) = 0,$$

en donde hemos escrito la corrección a la energía sólo a primer orden. Si insistimos en que todos los coeficientes C_{nk} sean de primer orden o superior (como se hizo en la primera de las ecuaciones 14.11), los términos segundo y tercero de esta expresión resultarían pequeños con respecto al primero, y, de ser éste diferente de cero, no lo podrían cancelar, como se ve a partir de la expresión (suprimimos un factor común λ):

$$V_{ln} + \lambda\sum_k V_{lk}C_{nk}^{(1)} - \lambda\delta E_n^{(1)}C_{nl}^{(1)} + \cdots = 0.$$

Es evidente que esta condición sólo puede cumplirse si $V_{ln} = 0$, es decir, si el elemento de matriz del hamiltoniano de perturbación entre estados degenerados se anula, cosa que, como ya hemos dicho, no tiene por qué ser válida en general. Pero si permitimos que en el caso degenerado los coeficientes C_{nk} tengan una componente de orden cero, la contradicción se elimina, pues es claro que la ecuación resultante:

$$V_{ln} + \sum_k V_{lk}C_{nk}^{(0)} - \delta E_n^{(1)}C_{nl}^{(0)} + \cdots = 0$$

tiene solución (todos los términos escritos explícitamente aquí son del mismo orden). La presencia de componentes de orden cero en los coeficientes C_{nk} significa que cuando existen estados degenerados se *mezclan las diferentes funciones de onda (no perturbadas) que pertenecen a la misma energía*.

Podemos ver este problema desde un ángulo un poco diferente. Si construimos nuevas funciones de onda de orden cero que diagonalicen el hamiltoniano de perturbación, los elementos de matriz resultantes $V_{n'l'}$ (la prima indica que se trata de la nueva base) serán nulos para $n' \neq l'$ y así desaparece la contradicción. En términos físicos, esto significa que las funciones de onda que son *poco* alteradas por la perturbación no son necesariamente las ψ_n originales (que se determinaron con completa independencia de $\hat{V}$), sino ciertas combinaciones lineales de ellas $\sum \alpha_{nl}\psi_l$, que son eigenfunciones del hamiltoniano completo, es decir, que se determinan tomando en cuenta el potencial de perturbación. Vamos a demostrar esto más adelante.

Con el objeto de evitar confusiones, cambiaremos un poco la notación. Supongamos que el nivel n es degenerado y que existen g estados diferentes con la misma energía $E_n^{(0)}$; estos estados los denotaremos con n_i, $i = 1, 2, \ldots\ g$, y concentraremos nuestra atención en ellos, pues los niveles no degenerados se tratan con el método expuesto en la sección 14.1. La ecuación exacta (14.5) la reescribimos ahora para $n = n_i$ y $l = n_j$; se obtiene (reintroducimos el factor λ):

$$\lambda \sum_k V_{n_j k} C_{n_i k} + \lambda V_{n_j n_i} - \delta E_{n_i} C_{n_i n_j} = \delta E_{n_i} \delta_{n_i n_j}. \tag{14.34}$$

Por otra parte, los coeficientes C_{nk} los reescribimos como la suma de un término de orden cero (que mezcla los estados degenerados) que a su vez denotamos con a_{nk} y términos superiores (que contienen λ a todas las potencias) que denotamos colectivamente con $B_{nk} = B_{nk}(\lambda)$,

$$C_{n_i k} = a_{n_i k} + B_{n_i k}. \tag{14.35}$$

Como deseamos mezclar *sólo* estados degenerados, tomaremos

$$a_{n_i k} = \begin{cases} a_{n_i k}, & \text{si } k \in \{n_i\} \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases} \tag{14.36}$$

Así, por ejemplo, tendremos que

$$\sum_k V_{n_j k} C_{n_i k} = \sum_{n_s} V_{n_j n_s} a_{n_i n_s} + \sum_k V_{n_j k} B_{n_i k}. \tag{14.37}$$

Usamos estas expresiones para reescribir la ecuación (14.34); a la vez, le sumamos y restamos algunos términos para escribir explícitamente todas las contribuciones a primer orden,

$$\lambda \sum_{n_s} V_{n_j n_s} a_{n_i n_s} + \lambda \sum_k V_{n_j k} B_{n_i k} + \lambda V_{n_j n_i} - \lambda \delta E_{n_i}^{(1)} a_{n_i n_j} - (\delta E_{n_i} - \lambda \delta E_{n_i}^{(1)}) a_{n_i n_j} - \delta E_{n_i} B_{n_i n_j} = \lambda \delta E_{n_i}^{(1)} \delta_{n_i n_j} + (\delta E_{n_i} - \lambda \delta E_{n_i}^{(1)}) \delta_{n_i n_j}. \tag{14.38}$$

Para que este sistema se satisfaga deben anularse las contribuciones a cada orden por separado. Podemos entonces dividir esta ecuación en dos partes, una de primer orden y el resto, que contiene los términos superiores, y anular por separado cada una de ellas. Queda

$$\sum_{n_s} V_{n_j n_s} a_{n_i n_s} + V_{n_j n_i} - \delta E^{(1)}_{n_i} a_{n_i n_j} = \delta E^{(1)}_{n_i} \delta_{n_i n_j} \tag{14.39}$$

$$\lambda \sum_k V_{n_j k} B_{n_i k} - (\delta E_{n_i} - \lambda \delta E^{(1)}_{n_i}) a_{n_i n_j} - \delta E_{n_i} B_{n_i n_j} = (\delta E_{n_i} - \lambda \delta E^{(1)}_{n_i}) \delta_{n_i n_j}. \tag{14.40}$$

La ecuación (14.40) determina los coeficientes B_{nk} una vez conocidas las a_{nk}; es decir, nos permite determinar tanto las correcciones a las funciones de onda correctas (las mezclas adecuadas de estados degenerados) como las correcciones de orden segundo o superior a la energía. Este sistema se utiliza *después* de resolver la ecuación (14.39), que es la que nos permite determinar las funciones de onda correctas (a orden cero) y las correcciones a la energía a primer orden de la teoría de perturbaciones. Como la solución de (14.40) es equivalente al problema no degenerado ya tratado, no lo analizaremos más aquí, y concentramos nuestra atención en la solución de (14.39). Para ello, primero reescribimos esta ecuación en términos de nuevos coeficientes A definidos como sigue

$$A_{n_i n_j} = \delta_{n_i n_j} + a_{n_i n_j}. \tag{14.41}$$

Se obtiene

$$\delta E^{(1)}_{n_i} A_{n_i n_j} - \sum_{n_s} V_{n_j n_s} A_{n_i n_s} = 0. \tag{14.42}$$

Este sistema de ecuaciones es una generalización al caso degenerado de la ecuación (14.13) que da la corrección a la energía a primer orden de la teoría de perturbaciones en el caso no degenerado. En efecto, si en la ecuación (14.41) tomamos $A_{ij} = \delta_{ij}$, es decir, anulamos todas las a (lo que se puede hacer sólo si el estado es no degenerado), la ecuación (14.42) se reduce cuando $i = j$ a $\delta E^{(1)}_{n_i} - V_{n_i n_i} = 0$, que es precisamente la ecuación (14.13). Para obtener una expresión para la corrección a la energía en el caso degenerado, hacemos $i = j$ en (14.42) y despejamos $\delta E^{(1)}_{n_i}$; queda

$$\delta E^{(1)}_{n_i} = V_{n_i n_i} + \frac{\sum_{n_s \neq n_i} V_{n_i n_s} A_{n_i n_s}}{A_{n_i n_i}}. \tag{14.43}$$

En la práctica esta expresión es poco útil, pues en general se determinan primero las correcciones a la energía y, a partir de ellas, los coeficientes A, y no al revés.

El problema de resolver (14.42) puede manejarse sistemáticamente reescribiéndolo en la forma equivalente

$$\sum_{n_s} \left[V_{n_j n_s} - \delta E^{(1)}_{n_i} \delta_{n_j n_s} \right] A_{n_i n_s} = 0. \tag{14.44}$$

Para que este sistema homogéneo de ecuaciones lineales tenga una solución no trivial, su determinante debe ser nulo. La ecuación que resulta de aplicar esta

condición se llama *ecuación secular,* es de grado g y es (simplificamos la notación escribiendo $V_{n_i n_j} = V_{ij}$):

$$\begin{vmatrix} V_{11}-\delta E^{(1)} & V_{12} & \dots & V_{1g} \\ V_{21} & V_{22}-\delta E^{(1)} & \dots & V_{2g} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{g1} & V_{g2} & \dots & V_{gg}-\delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \tag{14.45}$$

Al resolver esta ecuación obtenemos g valores (iguales o diferentes) para δE_{n_i}, que son las correcciones a primer orden a cada uno de los g estados degenerados que corresponden a la energía E_n (el orden de la enumeración es enteramente arbitrario). Al sustituir en forma consecutiva cada uno de estos valores de $\delta E_{n_i}^{(1)}$ en el sistema (14.44), podemos obtener los correspondientes coeficientes de las A y, digamos, $A_{n_i n_j}$, que se selecciona para que las funciones a orden cero estén correctamente normalizadas (más adelante se escribe la condición explícita). En esta forma quedan determinadas las funciones de onda normalizadas a orden cero y la correspondiente energía a primer orden. Para continuar el cálculo a orden mayor usamos el sistema (14.40), como ya se dijo.

La solución de la ecuación secular se simplifica en el caso, por cierto frecuente, en que la perturbación mantiene ciertas simetrías del hamiltoniano original. En este caso existen operadores, que llamaremos $\hat{Q}$, que conmutan tanto con $\hat{H}$ como con $\hat{H}_0$, y, por lo tanto, con $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$. En consecuencia, las eigenfunciones del hamiltoniano perturbado $\hat{H}$ pueden seleccionarse como eigenfunciones simultáneas de $\hat{Q}$ y, por ende, sólo se mezclarán funciones de onda que pertenezcan al *mismo* eigenvalor q de $\hat{Q}$. Esto significa que la ecuación secular se factorizará en esta base en tantos factores independientes como valores diferentes tenga q. Concluimos que un uso efectivo de las propiedades de simetría puede ayudar considerablemente a reducir el trabajo algebraico involucrado en la solución perturbativa de un sistema degenerado. Por ejemplo, supóngase que se sumerge un sistema con simetría esférica en un campo eléctrico débil y uniforme orientado en la dirección Oz; puesto que se preserva la simetría axial alrededor del eje Oz, $\hat{L}_z$ conmuta con ambos hamiltonianos $\hat{H}$ y $\hat{H}_0$, y $\hat{L}_z$ se conserva. En este caso la perturbación sólo mezclará funciones de onda que correspondan a la misma m. Más adelante tendremos la oportunidad de manejar ejemplos como éste.

Supóngase ahora que, por el contrario, la perturbación no conmuta con algún operador $\hat{R}$ que es constante en ausencia de la perturbación (es decir, en presencia de la perturbación, $\hat{R}$ no se conserva). En este caso, las funciones de onda correctas serán una superposición de eigenfunciones que corresponden a diferentes eigenvalores de $\hat{R}$ y, en consecuencia, se romperá la degeneración respecto de $\hat{R}$. Por ejemplo, si a un hamiltoniano con simetría esférica le agregamos un campo eléctrico uniforme, el nuevo hamiltoniano no conmutará con $\hat{\mathbf{L}}^2$ (la fuerza externa ya no es central, por lo que el sistema deja de ser invariante frente a rotaciones infinitesimales arbitrarias). En esta forma, la degeneración que pudiera existir respecto de l se pierde por la perturbación. Más adelante veremos que esto sucede precisamente en el caso del átomo hidrogenoide.

Estudiaremos ahora algunas propiedades de las *funciones de onda correctas* del problema perturbado, que son, por definición, las nuevas funciones de onda a orden cero. Con este propósito escribimos

$$\begin{aligned}\Psi_{n_i} &= \psi_{n_i} + \sum_k (a_{n_i k} + B_{n_i k})\psi_k \\ &= \psi_{n_i} + \sum_{n_s} a_{n_i n_s}\psi_{n_s} + \sum_k B_{n_i k}\psi_k \\ &= \sum_{n_s} A_{n_i n_s}\psi_{n_s} + \sum_k B_{n_i k}\psi_k \qquad (14.46) \\ &= \varphi_{n_i} + \chi_{n_i}, \qquad (14.47)\end{aligned}$$

en donde

$$\varphi_{n_i} = \sum_{n_s} A_{n_i n_s}\psi_{n_s} \qquad (14.48)$$

son las funciones de onda a orden cero y

$$\chi_{n_i} = \sum_k B_{n_i k}\psi_k \qquad (14.49)$$

son las correcciones a éstas. Considerando a ψ_{n_s} y φ_{n_i} como vectores columna de g elementos, podemos reescribir la ecuación (14.48) en forma matricial

$$\varphi = \hat{A}\psi, \qquad (14.50)$$

en donde $\hat{A}$ es una matriz cuadrada de dimensión $g \times g$ con elementos $A_{n_i n_j}$. La condición de que las φ estén apropiadamente normalizadas da

$$1 = \langle\varphi|\varphi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^\dagger A|\psi\rangle, \qquad (14.51a)$$

donde se tomó en cuenta que

$$\langle\hat{A}\psi| = |\hat{A}\psi\rangle^\dagger = (\hat{A}|\psi\rangle)^\dagger = \langle\psi|\hat{A}^\dagger. \qquad (14.51b)$$

Para que $(14.51a)$ se cumpla basta con exigir que

$$\hat{A}^\dagger\hat{A} = 1, \qquad (14.52)$$

es decir, la matriz $\hat{A}$ que transforma la base inicial ψ en la base correcta φ es unitaria (véase el problema 14.6). Explícitamente, la condición de unitaridad de $\hat{A}$ se escribe

$$\sum_{n_s} A_{n_i n_s} A^*_{n_j n_s} = \delta_{ij}, \quad (\hat{A}\hat{A}^\dagger = 1), \qquad (14.53a)$$

$$\sum_{n_s} A^*_{n_s n_i} A_{n_s n_j} = \delta_{ij}, \quad (\hat{A}^\dagger\hat{A} = 1). \qquad (14.53b)$$

Calculamos ahora los elementos de matriz de $\hat{V}$ en la base correcta. Tenemos

$$\int dx \varphi^*_{n_j}\hat{V}\varphi_{n_i} = \sum_{n_s, n_{s'}} \int dx A^*_{n_j n_{s'}}\psi^*_{n_{s'}}\hat{V}A_{n_i n_s}\psi_{n_s} = \sum_{n_s, n'_s} A^*_{n_j n_{s'}} A_{n_i n_s} V_{n_{s'} n_s}.$$

Pero de (14.44) se sigue que

$$\sum_{n_s} A_{n_i n_s} V_{n_{s'} n_s} = \delta E^{(1)}_{n_i} A_{n_i n_{s'}},$$

que sustituido en la expresión anterior da

$$\int dx \varphi^*_{n_j} \hat{V} \varphi_{n_i} = \delta E^{(1)}_{n_i} \sum_{n_{s'}} A^*_{n_j n_{s'}} A_{n_i n_{s'}}.$$

Como de la ecuación (14.53a) se sigue que la suma se reduce a δ_{ij}, el resultado final,

$$\int dx \varphi^*_{n_j} \hat{V} \varphi_{n_i} = \delta E^{(1)}_{n_i} \delta_{ij}, \tag{14.54}$$

muestra que la transformación (14.50) con el operador $\hat{A}$ es precisamente la que nos porta a la base que diagonaliza el hamiltoniano de perturbación, como habíamos previsto en el análisis introductorio. Esto significa que las funciones de onda φ_{n_i} son eigenfunciones de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, con eigenvalor $E^{(0)}_n + \delta E^{(1)}_{n_i}$,

$$\hat{H} \varphi_{n_i} = (E^{(0)}_n + \delta E^{(1)}_{n_i}) \varphi_{n_i}. \tag{14.55}$$

Matemáticamente, el problema que hemos resuelto es el de diagonalizar la matriz $\hat{V}$, cuyos elementos son $\langle n_i | \hat{V} | n_j \rangle$, es decir, el de encontrar los eigenvectores φ_n de la matriz $\hat{V}$. Éste es un problema muy frecuente en mecánica cuántica y el procedimiento ilustrado es usual para este fin.

14.4. Dos osciladores armónicos lineales acoplados

Como ejemplo de aplicación de la teoría recién expuesta, trataremos el problema de dos osciladores armónicos que oscilan en ejes perpendiculares y que se acoplan por un potencial bilineal. El problema tiene el doble interés de ofrecer una ilustración simple del método perturbativo cuando hay degeneración, y de aceptar solución exacta, lo que nos permite comparar resultados y adquirir una mejor visión respecto de los méritos del método perturbativo.

Consideraremos que los osciladores son iguales, de masa m y con frecuencia de oscilación ω, oscilando sobre los ejes Ox y Oy, respectivamente; el potencial de acoplamiento entre ellos se escribe en la forma

$$V = m\omega^2 \beta x y, \tag{14.56}$$

en donde β es un parámetro adimensional de acoplamiento, que puede ser positivo o negativo. El hamiltoniano completo es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}^2_x + \hat{p}^2_y \right) + \frac{1}{2} m\omega^2 (x^2 + y^2) + m\omega^2 \beta x y. \tag{14.57}$$

Desde luego tomamos como problema no perturbado el de los osciladores iguales e independientes; la función de onda no perturbada es entonces el producto $\psi_{n_1}(x) \psi_{n_2}(y)$, y la energía

$$E^{(0)}_n = \hbar\omega (n_1 + n_2 + 1) \tag{14.58}$$

depende sólo del número cuántico n, dado por

$$n = n_1 + n_2. \tag{14.59}$$

Puesto que n_1 puede tomar los valores 0, 1, 2, ..., n, mientras que n_2 toma los valores n, $n-1$, $n-24$, ..., 0, el nivel de energía E_n tiene degeneración de orden $g = n+1$. Los $n+1$ estados degenerados no perturbados se denotan con $|n_i\rangle$, $i = 1, 2, 3, \ldots, n+1$, y son

$$|n_i\rangle = |i-1\rangle|n-i+1\rangle. \tag{14.60}$$

Al escribir estos vectores nos ajustaremos a la convención de que el primer ket del producto se refiere al oscilador x (en este caso, con $n_1 = i-1$), y el segundo, al oscilador y (en el ejemplo, con $n_2 = n-i+1$). Los elementos de matriz del potencial de acoplamiento son $V_{ij} = \langle n_i|V|n_j\rangle$ y se pueden escribir como proporcionales al producto $\langle i-1|x|j-1\rangle\langle n-i+1|y|n-j+1\rangle$. Puesto que los elementos de matriz de la coordenada de posición de un oscilador armónico son diferentes de cero sólo entre estados que difieren en la unidad (ecuaciones (11.37) y (11.38)), se obtiene

$$V_{i,i+1} = \tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega\sqrt{i(n-i+1)}, \tag{14.61}$$

$$V_{i,i-1} = \tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega\sqrt{(i-1)(n-i+2)}; \tag{14.62}$$

el resto de elementos V_{ij} son nulos. Con este material preparatorio, podemos aplicar la teoría de perturbaciones.

Caso $n = 1$. Si $n = n_1 + n_2 = 1$ los estados degenerados son $(n_1, n_2) = (0, 1)$ y $(1, 0)$, por lo que i puede tomar los valores $i = 1, 2$. Los elementos de matriz (14.61) y (14.62) se reducen a

$$V_{12} = V_{21} = \tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega \equiv V_0. \tag{14.63}$$

La ecuación secular (14.45) se reduce a

$$\begin{vmatrix} -\delta E^{(1)} & V_0 \\ V_0 & -\delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

es decir,

$$(\delta E^{(1)})^2 - V_0^2 = 0.$$

De aquí, las correcciones a la energía a primer orden resultan ser

$$\delta E^{(1)}_{1,2} = \pm V_0 = \pm\tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega. \tag{14.64}$$

Para obtener las funciones de onda correctas tomamos primero el caso $i = 1$, con $\delta E^{(1)}_1 = V_0$. Al sustituir en el sistema de ecuaciones (14.44) obtenemos

$$-\delta E^{(1)}_1 A_{11} + V_0 A_{12} = 0, \qquad V_0 A_{11} - \delta E^{(1)}_1 A_{12} = 0.$$

Al introducir aquí el valor de $\delta E^{(1)}_1$ se sigue que

$$A_{11} = A_{12} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}; \tag{14.65}$$

el valor numérico final se fijó normalizando a la unidad. Por lo tanto, a esta energía corresponde el eigenestado

$$|1\rangle = A_{11}|1_1\rangle + A_{12}|1_2\rangle$$

o, usando (14.60) con $i = 1, 2$ sucesivamente,

$$|1\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[|0\rangle|1\rangle + |1\rangle|0\rangle\right]. \tag{14.66}$$

En forma análoga procedemos para el caso $i = 2$, con $\delta E_2^{(1)} = -V_0$. Se obtiene

$$A_{21} = -A_{22} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}, \tag{14.67}$$

por lo que

$$|2\rangle = A_{21}|1_1\rangle + A_{22}|1_2\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[|0\rangle|1\rangle - |1\rangle|0\rangle\right]. \tag{14.68}$$

Para cálculos a orden superior, véase el problema 14.15.

Caso $n = 2$. El estado es triplemente degenerado, por lo que i puede tomar los valores 1, 2, 3 que corresponden a los estados no perturbados $(n_1, n_2) = (0, 2)$, $(1, 1)$, $(2, 0)$, respectivamente. Los elementos de matriz no nulos son

$$V_{12} = V_{21} = V_{23} = V_{32} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\beta\hbar\omega = \sqrt{2}V_0. \tag{14.69}$$

La ecuación secular es ahora

$$\begin{vmatrix} -\delta E^{(1)} & \sqrt{2}V_0 & 0 \\ \sqrt{2}V_0 & -\delta E^{(1)} & \sqrt{2}V_0 \\ 0 & \sqrt{2}V_0 & -\delta E^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

o, explícitamente,

$$\delta E^{(1)}[(\delta E^{(1)})^2 - 4V_0^2] = 0.$$

De las raíces de esta ecuación se obtiene que las correcciones a la energía a primer orden son

$$i = 1, \quad \delta E_1^{(1)} = -2V_0 = -\beta\hbar\omega, \tag{14.70a}$$

$$i = 2, \quad \delta E_2^{(1)} = 0, \tag{14.70b}$$

$$i = 3, \quad \delta E_3^{(1)} = 2V_0 = \beta\hbar\omega. \tag{14.70c}$$

Al sustituir sucesivamente cada uno de estos valores de $\delta E^{(1)}$ en el sistema de ecuaciones (14.44) y al despejar los coeficientes A_{ij} se obtiene, después de normalizar cada vector de estado a la unidad, que

$$|1\rangle = \frac{1}{2}\Big(|0\rangle|2\rangle - \sqrt{2}|1\rangle|1\rangle + |2\rangle|0\rangle\Big), \tag{14.71a}$$

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|0\rangle|2\rangle - |2\rangle|0\rangle\Big), \tag{14.71b}$$

$$|3\rangle = \frac{1}{2}\Big(|0\rangle|2\rangle + \sqrt{2}|1\rangle|1\rangle + |2\rangle|0\rangle\Big). \tag{14.71c}$$

Ahora vamos a investigar las soluciones exactas del problema, lo que nos permitirá ver mejor el origen y significado de los resultados anteriores. La forma más simple de proceder consiste en pasar de las coordenadas x, y a una pareja de coordenadas normales x_1, x_2 (es decir, las coordenadas de los modos normales de oscilación del sistema). Es fácil ver que si tomamos

$$x = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2), \tag{14.72a}$$

$$y = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2), \tag{14.72b}$$

el hamiltoniano (14.57) se reduce a

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2[(1+\beta)x_1^2 + (1-\beta)x_2^2]. \tag{14.73}$$

Éste es el hamiltoniano de dos cuasi-partículas de masa m, que oscilan *independientemente* con frecuencias

$$\omega_1 = \omega\sqrt{1+\beta}, \tag{14.74a}$$

$$\omega_2 = \omega\sqrt{1-\beta}. \tag{14.74b}$$

Vemos que los modos normales x_1 y x_2 oscilan con frecuencias ω_1 y ω_2, respectivamente. Como se trata ahora de dos osciladores independientes, la función de Schrödinger se factoriza y la energía es la suma de las energías de cada oscilador,

$$\begin{aligned} E_n &= \hbar\left[\omega_1(i-1+\tfrac{1}{2}) + \omega_2(n-i+1+\tfrac{1}{2})\right] \\ &= \hbar\omega\left[(i-\tfrac{1}{2})\sqrt{1+\beta} + \left(n-i+\tfrac{3}{2}\right)\sqrt{1-\beta}\right] \\ &= E_n^{(0)}\sqrt{1-\beta} + \left(i-\tfrac{1}{2}\right)\left(\sqrt{1+\beta} - \sqrt{1-\beta}\right)\hbar\omega. \end{aligned} \tag{14.75}$$

Con esto hemos obtenido la solución exacta del problema. Para conectarla con la solución perturbativa, desarrollamos la expresión anterior en serie de Taylor alrededor de $\beta = 0$; para valores pequeños de β obtenemos

$$E_n = \hbar\omega\left[n + 1 - \tfrac{1}{2}\beta(n+2-2i) - \tfrac{1}{2}\beta^2(n+1) + \cdots\right]$$

o, reacomodando,

$$E_n = E_n^{(0)}\left(1 - \tfrac{1}{2}\beta^2 + \cdots\right) - \tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega(n+2-2i) + \cdots, \quad (i = 1, 2, \ldots, n+1). \tag{14.76}$$

Vemos que las correcciones a primer orden (lineales en β) van desde $-\beta\hbar\omega n/2$ (para $i = 1$) hasta $\beta\hbar\omega n/2$ (para $i = n+1$), en pasos iguales de valor $\beta\hbar\omega$; ellas producen una ruptura total de la degeneración original. En cambio las correcciones a segundo orden (proporcionales a β^2) son independientes de i, es decir, iguales para todos los estados degenerados. Para el caso $n = 1$ ($i = 1$, 2), (14.76) da

$$\delta E_{1,2}^{(1)} = \pm\tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega, \tag{14.77}$$

mientras que para $n = 2$ ($i = 1$, 2, 3) da

$$\delta E_{1,2,3}^{(1)} = -\beta\hbar\omega, 0, \beta\hbar\omega. \tag{14.78}$$

Estos resultados coinciden exactamente con los proporcionados por la teoría de perturbaciones.

Investigaremos ahora el significado de las funciones de onda correctas; veremos aquí sólo el caso $n = 1$ (véase el problema 14.17). En la representación de coordenadas podemos escribir los vectores de estado (14.66) y (14.68) como sigue

$$\psi_i(x, y) = \tfrac{1}{\sqrt{2}}[\psi_0(x)\psi_1(y) \pm \psi_1(x)\psi_0(y)].$$

Al introducir aquí las funciones de onda de oscilador armónico, ecuación (11.30) y al tomar en cuenta que $H_0(x) = 1$, $H_1(x) = 2x$, obtenemos, usando las ecuaciones (14.72),

$$\begin{aligned}
\psi_i(x, y) &= \frac{C_0 C_1}{\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{1}{2\alpha_0^2}(x^2 + y^2)\right] (H_1(y/\alpha_0) \pm H_1(x/\alpha_0)) \\
&= \frac{C_0 C_1}{\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{1}{2\alpha_0^2}(x^2 + y^2)\right] 2\frac{y \pm x}{\alpha_0} \\
&= \frac{C_0 C_1}{\sqrt{2}} \exp\left[-\frac{1}{2\alpha_0^2}(x_1^2 + x_2^2)\right] 2\frac{x_1 - x_2 \pm x_1 \pm x_2}{\sqrt{2}\alpha_0} \\
&= C_0 C_1 \exp\left[-\frac{1}{2\alpha_0^2}(x_1^2 + x_2^2)\right] \frac{1}{\alpha_0} \left[x_1 (1 \pm 1) - x_2 (1 \mp 1)\right].
\end{aligned}$$

Para $i = 1$ tomamos el signo superior y el inferior para $i = 2$; con esta convención podemos escribir

$$1 \pm 1 = 2\delta_{i1}, \quad 1 \mp 1 = 2\delta_{i2}.$$

Entonces

$$\psi_i(x, y) = C_0 C_1 \exp\left[-\frac{1}{2\alpha_0^2}(x_1^2 + x_2^2)\right] \left(H_1(x_1/\alpha_0)\delta_{1i} - H_1(x_2/\alpha_0)\delta_{2i}\right),$$

es decir, podemos escribir, definiendo adecuadamente las fases,

$$\psi_i(x, y) = \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)\delta_{1i} + \psi_0(x_1)\psi_1(x_2)\delta_{2i}. \tag{14.79}$$

Vemos que en el caso $i = 1$ la función de onda correcta es $\psi_1(x_1)\psi_0(x_2)$ y corresponde al primer estado excitado del modo normal 1 y al estado base del modo normal 2; análogamente, para $i = 2$ se tiene $\psi_0(x_1)\psi_1(x_2)$. Luego, las funciones de onda correctas corresponden a estados de excitación bien definidos de los modos normales, es decir, la transformación unitaria A nos lleva de la descripción de dos partículas acopladas de coordenadas x, y a la de dos cuasi-partículas independientes asociadas a los modos normales x_1, x_2, la única descripción en que las dos coordenadas son independientes. Del análisis anterior queda en claro que la teoría de perturbaciones puede dar una respuesta satisfactoria sólo para valores de β lo suficientemente pequeños como para que el desarrollo de Taylor de los radicales $\sqrt{1-\beta}$ y $\sqrt{1+\beta}$ a primero o segundo orden pueda considerarse una buena aproximación. En este caso las predicciones son satisfactorias, como se muestra esquemáticamente en la figura 14.1. Esta limitación se debe al hecho de que sólo para $\beta \ll 1$ la energía de perturbación puede considerarse pequeña respecto de los otros términos de energía del hamiltoniano (por ejemplo, en términos de sus valores esperados). Sin

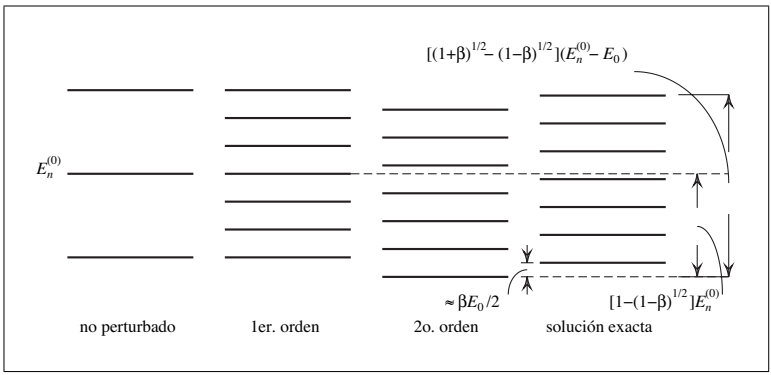

Figura 14.1. *En un campo eléctrico uniforme la degeneración de dos osciladores armónicos iguales se rompe totalmente. Se muestran aquí esquemáticamente las predicciones de la teoría de perturbaciones a primer y segundo órdenes para $n = 6$, así como la solución exacta para el caso $\beta \ll 1$.*

embargo, con alguna frecuencia sucede que, aun cuando esto no sea del todo válido, la información que proporciona la teoría de perturbaciones, incluso a primer orden, es cualitativamente razonable. Más adelante tendremos un ejemplo específico de esta situación al estudiar el átomo de He, para el cual la teoría de perturbaciones nos dará información cualitativa satisfactoria, pese a que la energía de interacción entre electrones es comparable con la energía de interacción de cada uno de ellos con el núcleo atómico. El criterio básico es que mientras la perturbación no haga que los niveles de energía no perturbados se entrecrucen al desplazarse, sino que se mantengan suficientemente diferenciados, la teoría de perturbaciones puede dar resultados confiables, al menos en lo cualitativo.

14.5. El efecto Stark

La teoría de perturbaciones expuesta fue desarrollada por Schrödinger (en el tercero de su serie de cuatro trabajos sobre la fundamentación de la mecánica cuántica) a partir de las técnicas perturbativas clásicas de Lord Rayleigh,[3] por lo que se le conoce como desarrollo de Rayleigh-Schrödinger. Schrödinger aplicó su teoría al estudio del efecto Stark, que fue así el primer problema cuántico que logró resolverse con auxilio de la teoría de perturbaciones.

Después de una prolongada búsqueda, J. Stark pudo observar en 1913 que las líneas de la serie de Balmer se separan en varias componentes en presencia de un campo eléctrico uniforme. Este fenómeno, característico de todos los átomos y conocido desde entonces como *efecto Stark,* fue estudiado con la teoría de Bohr, la cual fue incapaz de explicarlo correctamente, aunque con su ayuda sí fue posible entender algunos aspectos del fenómeno. La explicación que da la mecánica cuántica es simple y sus resultados coinciden en detalle con los experimentales, por lo que este fenómeno fue un soporte importante para el ulterior desarrollo de la teoría de Schrödinger.

[3] Véase la nota número 10 del capítulo 13.

El potencial de perturbación del átomo lo escribimos como

$$V = -e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}, \tag{14.80}$$

en donde $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ representa la intensidad del campo, que por simplicidad se toma uniforme y constante. Los niveles de energía del átomo hasta segundo orden de la teoría de perturbaciones son (véanse las ecuaciones (14.13), (14.14) y (14.16)):

$$E_n = E_n^{(0)} - e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}_{nn} + e^2 \sum_{k \neq n} \frac{(\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}_{nk})(\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}_{kn})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \tag{14.81}$$

Si n se refiere a un nivel *no* degenerado, la función de onda no perturbada ψ_n posee paridad bien definida, por lo que la integral

$$\mathbf{r}_{nn} = \int \psi_n^* \mathbf{r} \psi_n \, d^3r$$

es nula, puesto que el integrando es impar; esto es cierto, en particular, para el estado base de los sistemas atómicos. Por lo tanto, los estados atómicos (o moleculares) no degenerados, incluyendo el estado base, no presentan el efecto Stark lineal (proporcional a $\boldsymbol{\mathcal{E}}$) sino que manifiestan sólo el efecto Stark cuadrático (proporcional a $\boldsymbol{\mathcal{E}}^2$). La razón general de este comportamiento es que el hamiltoniano de un problema central es invariante frente a la inversión de las coordenadas respecto del origen, es decir, es invariante respecto del operador de paridad $\hat{P}$ ($\hat{H}_{0P} \equiv \hat{P}\hat{H}_0\hat{P}^{-1} = \hat{H}_0$), por lo que $\hat{H}_0$ y $\hat{P}$ conmutan y la paridad de la función de onda está bien definida, $\hat{P}|n\rangle = \pm|n\rangle$. De aquí se sigue que (véase la ecuación (9.75)):

$$\mathbf{r}_{nn} = \langle n|\mathbf{r}|n\rangle = \langle n|(-\hat{P}^\dagger \mathbf{r} \hat{P})|n\rangle = -\langle n\hat{P}|\mathbf{r}|\hat{P}n\rangle = -\langle n|\mathbf{r}|n\rangle,$$

que implica que $\mathbf{r}_{nn} = 0$.

Una excepción notable a esta regla es el átomo de H. Como hemos visto, para el potencial de Coulomb (y sólo para él) existe degeneración de los niveles de energía respecto del número cuántico de momento angular l, es decir, todos los niveles hidrogenoides, salvo el estado base, son degenerados. Como entre los estados degenerados existen diferentes valores de l, $l = 0, 1, \ldots, n-1$, cuya paridad es en cada caso $(-1)^l$ (véase la ecuación 12.55), coexisten en un mismo nivel las dos paridades y el elemento de matriz de $\mathbf{r}$ no tiene por qué anularse. La conclusión es que todos los estados excitados del átomo hidrogenoide exhiben efecto Stark a primer orden, es decir, lineal.

El momento dipolar del átomo es

$$\mathbf{d} = e \int \Psi_n^* \mathbf{r} \Psi_n \, d^3r. \tag{14.82}$$

Al introducir aquí la expresión (14.3) para las funciones de onda perturbadas,

$$\Psi_n = (1 + C_{nn})\psi_n + {\sum_k}' C_{nk}\psi_k, \tag{14.83}$$

y si desarrollamos, obtenemos

$$\mathbf{d} = e(1+C_{nn})^2\mathbf{r}_{nn} + e(1+C_{nn})\sum_k{}'[C_{nk}\mathbf{r}_{nk} + C^*_{nk}\mathbf{r}_{kn}] + e\sum_k{}'\sum_{k'}{}'C^*_{nk}C_{nk'}\mathbf{r}_{kk'}. \tag{14.84}$$

Si hacemos ahora el desarrollo perturbativo (14.11) y (14.12) y empleamos la fórmula (14.16) para los coeficientes de primer orden, obtenemos

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}_{nn} - e^2\sum_k{}'\frac{(\mathbf{r}_{kn}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}})\,\mathbf{r}_{nk} + (\mathbf{r}_{nk}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}})\,\mathbf{r}_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \cdots \tag{14.85}$$

El primer término, que no depende del campo, representa el momento dipolar *permanente* del sistema, $\mathbf{d}_0$,

$$\mathbf{d}_0 = \langle n|e\mathbf{r}|n\rangle. \tag{14.86}$$

El resto de los términos en la ecuación (14.85) representa un momento dipolar inducido, es decir, creado por la presencia del campo y que se anula con él, naturalmente.

Definimos el tensor de polarizabilidad como el tensor con componentes

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial d_i}{\partial \mathcal{E}_j}, \tag{14.87}$$

las cuales miden la capacidad del sistema de desarrollar un momento dipolar (es decir, de polarizarse) en las diferentes direcciones como producto de la acción del campo externo. De la ecuación (14.85) concluimos que a primer orden la polarizabilidad es

$$\alpha^{(0)}_{ij} \equiv \alpha_{ij}(\mathcal{E}=0) = e^2\sum_{k\neq n}\frac{r_{i\,kn}r_{j\,nk} + r_{i\,nk}r_{j\,kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}}. \tag{14.88}$$

El momento dipolar total del sistema se escribe ahora como ($\overleftrightarrow{\alpha}$ representa el tensor con componentes α_{ij}):

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}_0 + \int_0^{\mathcal{E}}\overleftrightarrow{\alpha}\cdot d\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{d}_0 + \overleftrightarrow{\alpha}^{(0)}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} + \cdots \tag{14.89}$$

A su vez, la energía de interacción es

$$V = -\int_0^{\mathcal{E}} d\boldsymbol{\mathcal{E}}\cdot\mathbf{d} = -\boldsymbol{\mathcal{E}}\cdot\mathbf{d}_0 - \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\mathcal{E}}\cdot\overleftrightarrow{\alpha}^{(0)}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} + \cdots \tag{14.90}$$

Estas dos últimas expresiones coinciden con los desarrollos perturbativos a primer orden (14.85) y (14.81), respectivamente, y ayudan a comprender mejor el sentido físico de los diferentes términos.

Estudiaremos ahora el efecto Stark en el átomo de hidrógeno. Analizaremos primero el estado base, que presenta sólo el efecto Stark cuadrático y se estudia con la teoría para estados no degenerados. Por otra parte, los niveles excitados presentan el efecto Stark lineal, pero su estudio requiere la teoría de estados degenerados.

14.5.1. Efecto Stark cuadrático en el estado base del átomo de H

Según se sigue de la ecuación (14.81), la corrección a la energía del estado base por efecto del campo externo es

$$\delta E^{(2)}_{100} = e^2 \sum_k{}' \frac{(\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}_{1k})(\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \mathbf{r}_{k1})}{E^{(0)}_1 - E^{(0)}_k}. \tag{14.91}$$

De las reglas de selección se sigue que los elementos de matriz de $\mathbf{r}$ no nulos y de interés son

$$\mathbf{r}_{1k} = \langle 100|\mathbf{r}|k1m\rangle, \tag{14.92}$$

en donde m puede adquirir los valores $0, \pm 1$. Para simplificar el problema es conveniente identificar el eje Oz con la dirección del campo externo, con lo que (14.91) toma la forma

$$\delta E^{(2)}_{100} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{k>1} \frac{|\langle 100|z|k10\rangle|^2}{E^{(0)}_1 - E^{(0)}_k}. \tag{14.93}$$

Para obtener un resultado numérico es necesario evaluar la suma de la expresión anterior. Como con cierta frecuencia se presentan problemas de esta índole, es útil aprender a resolverlos. Que el problema es complicado y requiere ingenio para su solución, lo podemos ver simplemente calculando los elementos de matriz de z para explicitar su complicada dependencia en k. Al escribir:[4]

$$|\langle 100|z|k10\rangle|^2 = \left[\int_0^\infty R_{k10}(r) R_{100}(r) r^3 dr\right]^2 = \frac{a_0^2}{3} \frac{2^8 k^7 (k-1)^{2k-5}}{(k+1)^{2k+5}} \equiv \frac{1}{3} a_0^2 F_k, \tag{14.94}$$

se obtiene que

$$\delta E^{(2)}_{100} = \frac{e^2 a_0^2 \mathcal{E}^2}{3E^{(0)}_1} \sum_{k=2}^\infty \frac{F_k}{1 - 1/k^2} = -\frac{2a_0^3}{3Z^2} \mathcal{E}^2 \sum_{k=2}^\infty \frac{k^2 F_k}{k^2 - 1}, \tag{14.95}$$

en donde se usó la expresión (13.51) para la energía del estado base del átomo hidrogenoide.

Supóngase ahora que podemos construir un operador $\hat{F}$ tal que

$$\langle k|\hat{F}\hat{H}_0 - \hat{H}_0\hat{F}|0\rangle = \langle k|z|0\rangle, \tag{14.96}$$

en donde $|0\rangle$ representa el estado base del sistema.[5] Se tendrá entonces que

$$\langle k|z|0\rangle = (E^{(0)}_1 - E^{(0)}_k)\langle k|\hat{F}|0\rangle, \tag{14.97}$$

[4] H. A. Bethe y E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms,* en *Handbuch der Physik* (Springer, 1957), sección 52. Este excelente libro contiene un amplio estudio del efecto Stark en el hidrógeno, incluyendo la comparación con el experimento. Puede encontrarse allí también la solución de este problema para el caso de campos muy intensos mediante el método WKB.

[5] Seguimos aquí la exposición de Merzbacher en *Quantum Mechanics*. Como el método es de aplicación general, hemos generalizado la notación en su presentación.

por lo que, al introducir este resultado en la ecuación (14.93) y al hacer uso de la propiedad de completez de las eigenfunciones de $\hat{H}_0$, podemos escribir

$$\begin{aligned}\delta E^{(2)}_{100} &= e^2\mathcal{E}^2 \sum_{k>1} \frac{|\langle 0|z|k\rangle|^2}{E^{(0)}_1 - E^{(0)}_k} \\ &= e^2\mathcal{E}^2 \sum_{k>1} \langle 0|z|k\rangle\langle k|\hat{F}|0\rangle \\ &= e^2\mathcal{E}^2[\langle 0|z\hat{F}|0\rangle - \langle 0|z|0\rangle\langle 0|\hat{F}|0\rangle] = e^2\mathcal{E}^2\langle 0|z\hat{F}|0\rangle.\end{aligned} \tag{14.98}$$

Para escribir la última igualdad se tomó en cuenta que $\langle 0|z|0\rangle = 0$. Sólo necesitamos determinar $\hat{F}$ para estar en condiciones de calcular la corrección a la energía. Para ello, supondremos que en la representación de coordenadas $\hat{F}$ depende únicamente de las coordenadas de posición, por lo que conmuta con el potencial. En este caso podemos escribir la ecuación (14.96) en la forma de una ecuación diferencial para $\hat{F}$, que en nuestro caso particular es

$$\nabla^2 F + 2\frac{\nabla\psi_{100}}{\psi_{100}} \cdot \nabla F = \frac{2m}{\hbar^2} z.$$

Como la función de onda del estado base es

$$\psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0}, \tag{14.99}$$

obtenemos

$$\nabla^2 F - \frac{2Z}{a_0}\frac{\partial F}{\partial r} = \frac{2m}{\hbar^2} r\cos\theta. \tag{14.100}$$

Esta ecuación se resuelve simplemente con el *ansatz* $F = f(r)\cos\theta$. Se obtiene

$$F = -\frac{ma_0}{2Z\hbar^2}\left(r + \frac{2a_0}{Z}\right) z. \tag{14.101}$$

Por lo tanto,

$$\delta E^{(2)}_{100} = -\frac{\mathcal{E}^2}{2Z}\langle 100|\left(r + \frac{2a_0}{Z}\right) z^2|100\rangle. \tag{14.102}$$

Como el estado base hidrogenoide posee simetría esférica, para cualquier función $f(r)$ se cumple que

$$\langle f(r)x^2\rangle = \langle f(r)y^2\rangle = \langle f(r)z^2\rangle = \tfrac{1}{3}\langle f(r)r^2\rangle, \tag{14.103}$$

con lo que resulta

$$\delta E^{(2)}_{100} = -\frac{\mathcal{E}^2}{6Z}\langle 100|r^3 + \frac{2a_0}{Z} r^2|100\rangle. \tag{14.104}$$

Del problema 13.16 obtenemos los elementos de matriz de r^2 y r^3 para el estado base hidrogenoide. En general se tiene

$$\langle 100|r^n|100\rangle = \frac{Za_0^n}{2^{n+1}}(n+2)! \tag{14.105}$$

De aquí se sigue, finalmente, que

$$\delta E^{(2)}_{100} = -\tfrac{1}{4}a_0^3\mathcal{E}^2(4 + 5Z^2). \tag{14.106}$$

14.5.2. Efect Stark lineal para el átomo de hidrógeno

Las correcciones a la energía a primer orden entre estados degenerados las obtenemos resolviendo la ecuación secular (14.45). Para el caso $n = 2$ existen cuatro estados degenerados que corresponden a $(l, m) = (0, 0)$, $(1, -1)$, $(1, 0)$, $(1, 1)$, por lo que el determinante secular es de dimensión 4×4. Sin embargo, podemos simplificar el problema notando que el potencial de perturbación $V = -e\mathcal{E}z = -e\mathcal{E}r\cos\theta$ conmuta con $\hat{L}_z$, por lo que m sigue siendo un buen número cuántico; es decir, la perturbación mezcla sólo estados con el mismo valor de m. Por lo tanto, las funciones de onda de los estados $(1, -1)$ y $(1, 1)$ son funciones de onda correctas del problema perturbado y, teniendo paridad bien definida ($\hat{P} = -1$), no producen efecto Stark a primer orden; es decir, para estos estados $\delta E_2^{(1)} = 0$. Por otro lado, los estados $(0, 0)$ y $(1, 0)$ se mezclan y conducen a la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} -e\mathcal{E}\langle 200|z|200\rangle - \delta E_2^{(1)} & -e\mathcal{E}\langle 200|z|210\rangle \\ -e\mathcal{E}\langle 210|z|200\rangle & -e\mathcal{E}(210|z|210\rangle - \delta E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \tag{14.107}$$

Vimos ya que los elementos de matriz diagonales que intervienen en esta expresión son nulos. Para los dos restantes tenemos, con

$$R_{20} = \frac{2}{\sqrt{8a_0^3}}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right)e^{-r/2a_0}, \qquad R_{21} = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0},$$

que

$$\langle 200|z|210\rangle = \langle 210|z|200\rangle = \int_0^\infty R_{21}(r)R_{20}(r)r^3dr \int Y_1^0\cos\theta Y_0^0 d\Omega = -3a_0. \tag{14.108}$$

Por lo tanto, la ecuación secular se reduce a

$$\begin{vmatrix} -\delta E_2^{(1)} & 3ea_0\mathcal{E} \\ 3ea_0\mathcal{E} & -\delta E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

y tiene las soluciones

$$\delta E_2^{(1)} = \pm 3ea_0\mathcal{E} \equiv \pm 3V_0, \quad V_0 = ea_0\mathcal{E}. \tag{14.109}$$

Concluimos que el nivel $n = 2$ se descompone en tres niveles, como se ilustra en la figura 14.2. Este mismo procedimiento puede aplicarse al estudio de los niveles más excitados, pero el resultado general se ve oscurecido por el procedimiento.

Un método más transparente de resolver este problema se obtiene al tratarlo en coordenadas parabólicas, pues en ellas aun el problema perturbado resulta exactamente resoluble. La aplicación de la teoría de perturbaciones mediante este sistema de coordenadas conduce a la siguiente fórmula general para el efecto Stark lineal:

$$\delta E_n^{(1)} = \tfrac{3}{2}nkV_0, \tag{14.110}$$

donde k (llamado en ocasiones *número cuántico eléctrico*) toma los valores $-(n-1)$, $-(n-2)$, ..., -1, 0, 1, ..., $n-1$ (la solución puede verse en el trabajo de Bethe y Salpeter mencionado en la nota al pie 4). El resultado se muestra en la figura 14.2

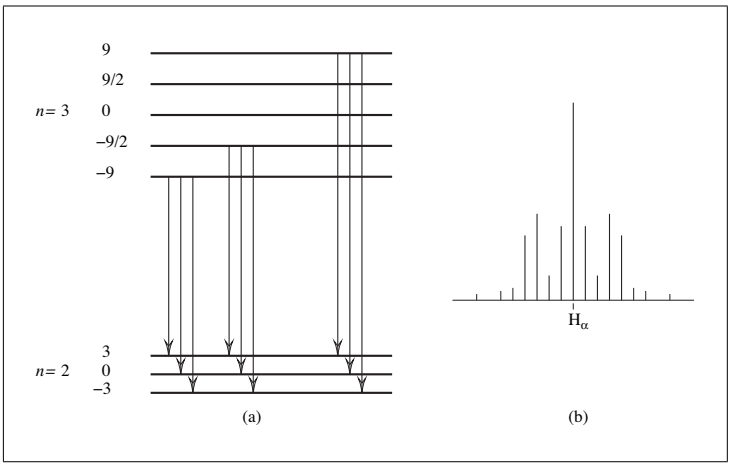

Figura 14.2. *Efecto Stark lineal para la línea H_α del H; en* (a) *se muestran los niveles de energía para $n = 2$ y 3 y en* (b) *la descomposición de esta línea en* 15, *algunas de las cuales son muy débiles.*

para los niveles $n = 2, 3$. Puesto que la transición $3 \to 2$ genera la línea H_α, vemos que ésta se descompone de manera muy complicada, generándose 15 componentes. Sin embargo, un estudio de las intensidades relativas muestra que dominan cinco de ellas y que otras seis son de intensidad muy pequeña, como trata de mostrarse cualitativamente en la figura mediante la altura de la línea. Estos resultados teóricos coinciden perfectamente con los observados.

Las funciones de onda correctas se obtienen a partir del sistema (14.44). Por ejemplo, tenemos para la primera corrección

$$-A_{11}\delta E_{21}^{(1)} + 3ea_0\mathcal{E}A_{12} = 0,$$

y si tomamos $\delta E_{21}^{(1)} = +3V_0$, se tendrá que a esta energía está asociada la función de onda normalizada no perturbada

$$\varphi_{21} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}). \tag{14.111}$$

A su vez, para $\delta E_{22}^{(1)} = -3V_0$, obtenemos

$$\varphi_{22} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}). \tag{14.112}$$

Finalmente, para los niveles que no presentan el efecto Stark lineal se tiene

$$\varphi_{23} = \psi_{211}, \quad \varphi_{24} = \psi_{21-1}. \tag{14.113}$$

La teoría del efecto Stark presentada aquí es aplicable sólo al caso de campos externos relativamente intensos (varios miles de volts/cm o superiores), pero no para campos muy débiles, pues en tal caso los efectos de estructura fina del espectro (los cuales tendremos oportunidad de estudiar en la sección 15.4) son de magnitud comparable.

*14.6. Otros procedimientos perturbativos

En la exposición anterior hemos desarrollado un procedimiento específico para realizar el análisis perturbativo, que corresponde al método de Rayleigh-Schrödinger, como hemos visto. Sin embargo, es posible construir otros procedimientos de iteración, que en ocasiones pueden conducir a obtener expresiones más simples o convergencia más rápida. Con el objeto de proporcionar una idea más cabal del uso de tales métodos vamos a exponer, aunque sea en forma muy breve, algunos ejemplos. Aprovecharemos la oportunidad para presentar el tema en términos más generales que los usados hasta el momento, que fueron muy estrechamente vinculados a la representación de coordenadas, lo que, como sabemos, es prescindible.

14.6.1. Desarrollo perturbativo de Brillouin-Wigner

Se trata de una variante del método perturbativo. Denotamos con $|\Psi_n\rangle$ los eigenestados de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ y con $|n\rangle$ los de $\hat{H}_0$. La ecuación por resolver se escribe en la forma

$$(E_n - \hat{H}_0)|\Psi_n\rangle = \lambda\hat{V}|\Psi_n\rangle. \tag{14.114}$$

Con el objeto de ganar generalidad y tener la posibilidad de comparar métodos, sustraemos a ambos miembros la cantidad $\mathcal{E}_n|\Psi_n\rangle$, donde $\mathcal{E}_n$ es un parámetro que fijaremos posteriormente,

$$(E_n - \mathcal{E}_n - \hat{H}_0)|\Psi_n\rangle = (\lambda\hat{V} - \mathcal{E}_n)|\Psi_n\rangle. \tag{14.115}$$

Tomamos el producto escalar con un estado m arbitrario de $\hat{H}_0$,

$$(E_n - \mathcal{E}_n - E_m^{(0)})\langle m|\Psi_n\rangle = \langle m|\lambda\hat{V} - \mathcal{E}_n|\Psi_n\rangle. \tag{14.116}$$

Expresamos el vector $|\Psi_n\rangle$ en términos de la base $|n\rangle$ como sigue:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_m |m\rangle\langle m|\Psi_n\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle + \sum_m{}'|m\rangle\langle m|\Psi_n\rangle. \tag{14.117}$$

Al sustituir aquí (14.116) queda

$$|\Psi_n\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle + \sum_m{}'|m\rangle\frac{\langle m|\lambda\hat{V} - \mathcal{E}_n|\Psi_n\rangle}{E_n - \mathcal{E}_n - E_m^{(0)}}, \tag{14.118}$$

mientras que de (14.116) se sigue con $|m\rangle = |n\rangle$, que:

$$E_n - E_n^{(0)} = \frac{\langle n|\lambda\hat{V}|\Psi_n\rangle}{\langle n|\Psi_n\rangle} = \frac{\lambda\langle n|\hat{V}}{\langle n|\Psi_n\rangle}\left(|n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle + \sum_m{}'|m\rangle\langle m|\Psi_n\rangle\right)$$

o bien que:

$$E_n - E_n^{(0)} = \lambda\langle n|\hat{V}|n\rangle + \sum_m{}'\lambda\langle n|\hat{V}|m\rangle\frac{\langle m|\Psi_n\rangle}{\langle n|\Psi_n\rangle.} \tag{14.119}$$

Esta fórmula corresponde a la ecuación (14.7) y nos permite determinar la energía perturbada. A su vez, la ecuación (14.118) determina el vector de estado $|\Psi_n\rangle$ y

se le debe emplear iterativamente en combinación con la ecuación (14.119) y la condición de normalización $\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle = 1$ (aunque puede ser más cómodo adoptar la normalización $\langle n|\Psi_n\rangle = 1$).

Podemos escoger los parámetros $\mathcal{E}_n$ con el fin de mejorar la convergencia del desarrollo iterativo de la ecuación (14.118). En las aplicaciones puede suceder que la presencia de E_n en el denominador complique el desarrollo en potencias de λ, pues E_n depende de este parámetro. Si éste es el caso, podemos evitar el problema haciendo la selección

$$\mathcal{E}_n = E_n - E_n^{(0)}, \quad \text{(R-S)}, \tag{14.120}$$

pues con ella se tiene

$$E_n - E_m^{(0)} - \mathcal{E}_n = E_n - E_m^{(0)} - E_n + E_n^{(0)} = E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$$

y la ecuación (14.118) se transforma en

$$|\Psi_n\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle + \sum_m{}' |m\rangle \frac{\langle m|\lambda\hat{V} - (E_n - E_n^{(0)})|\Psi_n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{14.121}$$

Con esto, la dependencia en λ de la función $E_n - E_m^{(0)}$ (determinada por (14.119)) se ha transferido al numerador. Este desarrollo en potencias de λ de (14.119) y (14.121) corresponde precisamente a la teoría de Rayleigh-Schrödinger.

Sin embargo, el hecho de que en el denominador aparezca E_n en vez de $E_n^{(0)}$ puede en ocasiones conducir a una mejor convergencia de los desarrollos. En este caso se hace la selección

$$\mathcal{E}_n = 0, \quad \text{(B-W)}, \tag{14.122}$$

que da lugar a la teoría de perturbaciones de Brillouin-Wigner basada en la iteración de la expresión

$$|\Psi_n\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle + \lambda \sum_m{}' \frac{\langle m|\hat{V}|\Psi_n\rangle}{E_n - E_m^{(0)}} |m\rangle. \tag{14.123a}$$

Explícitamente el vector de estado y la energía resultan

$$\begin{aligned} |\Psi_n\rangle = |n\rangle\langle n|\Psi_n\rangle &+ \lambda\langle n|\Psi_n\rangle \sum_m{}' \frac{\langle m|\hat{V}|n\rangle}{E_n - E_m^{(0)}} |m\rangle \\ &+ \lambda^2 (\langle n|\Psi_n\rangle)^2 \sum_m{}' \sum_k{}' \frac{\langle m|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}|n\rangle}{(E_n - E_m^{(0)})(E_n - E_k^{(0)})} |m\rangle + \cdots, \end{aligned} \tag{14.123b}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\langle n|V|n\rangle + \lambda^2 \sum_m{}' \frac{\langle n|\hat{V}|m\rangle\langle m|\hat{V}|n\rangle}{E_n - E_m^{(0)}} + \cdots \tag{14.124}$$

(compárese con las ecuaciones (14.13)-(14.17)).

14.6.2. Método de transformaciones canónicas

Una forma alternativa de hacer un desarrollo perturbativo consiste en pasar del problema no perturbado al perturbado mediante una transformación unitaria. Aunque

aquí ejemplificaremos este método en sus aplicaciones a la teoría de perturbaciones, su uso en la solución de problemas complejos es mucho más amplio, incluyendo casos en que no es posible hacer desarrollos perturbativos. Un ejemplo ya clásico de esta última situación lo ofrece el uso exitoso por parte de Bogolyubov del método de transformaciones canónicas para la solución del problema de la superconductividad (como ilustración, véase el problema adicional 14.18).

Para desarrollar el método suponemos que existe un operador unitario $\hat{S}$ que transforma la base no perturbada $|n\rangle \equiv |\psi_n\rangle$ en la perturbada $|\Psi_n\rangle$,

$$|\Psi\rangle = \hat{S}|\psi\rangle. \tag{14.125}$$

De la ecuación de Schrödinger es inmediato que

$$\langle m|\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}|\Psi_n\rangle = E_n\langle m|\Psi_n\rangle,$$

es decir,

$$\lambda\langle m|\hat{V}|\Psi_n\rangle = \left(E_n - E_m^{(0)}\right)\langle m|\Psi_n\rangle. \tag{14.126}$$

Al poner aquí $|m\rangle = |n\rangle$ se sigue que

$$E_n - E_n^{(0)} = \lambda\frac{\langle n|\hat{V}|\Psi_n\rangle}{\langle n|\Psi_n\rangle} = \lambda\frac{\langle n|\hat{V}\hat{S}|n\rangle}{\langle n|\hat{S}|n\rangle} = \lambda\sum_k{}'\frac{\langle n|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{S}|n\rangle}{\langle n|\hat{S}|n\rangle},$$

es decir,

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\langle n|\hat{V}|n\rangle + \lambda\sum_k{}'\langle n|\hat{V}|k\rangle\frac{\langle k|\hat{S}|n\rangle}{\langle n|\hat{S}|n\rangle}. \tag{14.127}$$

Con $|m\rangle \neq |n\rangle$, de (14.126) se sigue que

$$\lambda\sum_{k\neq m}\langle m|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{S}|n\rangle = \left(E_n - E_m^{(0)} - \lambda\langle m|\hat{V}|m\rangle\right)\langle m|\hat{S}|n\rangle. \tag{14.128}$$

Mediante un uso iterativo de (14.127) y (14.128) es posible determinar las correcciones a la energía y los elementos de matriz de $\hat{S}$. Por ejemplo, para obtener E_n a primer orden en λ basta con poner $\hat{S} = 1$ en (14.127), lo que da

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda\langle n|\hat{V}|n\rangle. \tag{14.129}$$

Escribimos ahora $\hat{S} = 1 + \lambda\hat{S}_1 + \cdots$ en (14.128) y obtenemos

$$\lambda\langle m|\hat{V}|n\rangle\langle n|1 + \lambda\hat{S}_1|n\rangle = (E_n - E_m)\langle m|\lambda\hat{S}_1|n\rangle,$$

es decir,

$$\langle m|\hat{S}_1|n\rangle = \lambda\frac{\langle m|\hat{V}|n\rangle}{E_n - E_m}. \tag{14.130}$$

Nótese que en el denominador escribimos $E_n - E_m^{(0)} - \lambda\langle m|\hat{V}|m\rangle$ como $E_n - E_m$, usando (14.129). A primer orden en λ hubiera bastado escribir $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$, como sucede en el caso de Rayleigh-Schrödinger, para obtener un desarrollo en potencias de λ. La ecuación (14.116) permite que el parámetro $\mathcal{E}_n$ pueda ser denotado $\mathcal{E}_m$ con igual propiedad que antes; la selección para obtener (14.130) es ahora

$$\mathcal{E}_n \to \mathcal{E}_m = E_m - E_m^{(0)}. \tag{14.131}$$

14.6.3. Método de Feynman y Hellman

Un método alterno al de las transformaciones canónicas puede obtenerse a partir de una generalización de la *fórmula de Feynman-Hellman.*[6]. Esta fórmula establece que si $\hat{F}(\lambda)$ es un operador hermitiano que depende de un parámetro λ, y $|\psi(\lambda)\rangle$, $f(\lambda)$ son sus vectores y valores propios, entonces

$$\langle\psi(\lambda)|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}|\psi(\lambda)\rangle = \frac{\partial f}{\partial\lambda}. \tag{14.132}$$

Vamos a generalizar esta expresión para después aplicarla al problema perturbativo. Sean $|\psi_n(\lambda)\rangle$, $|\psi_m(\lambda)\rangle$ dos eigenvectores de $\hat{F}(\lambda)$, con eigenvalores f_n, f_m, respectivamente; los vectores $|\psi\rangle$ están normalizados a la unidad, por lo que el producto

$$\langle\psi_n(\lambda)|\psi_m(\lambda)\rangle = \delta_{nm} \tag{14.133}$$

no depende de λ. Al multiplicar la ecuación de eigenvalores

$$\hat{F}(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = f_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle$$

por $\langle\psi_m(\lambda)|$ y derivar respecto de λ se obtiene

$$\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}\hat{F}|\psi_n\rangle + \langle\psi_m|\hat{F}\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda} + \langle\psi_m|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle = \frac{\partial f_n}{\partial\lambda}\delta_{nm}.$$

La suma de los dos primeros términos podemos escribirla como sigue

$$\begin{aligned}\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}\hat{F}|\psi_n\rangle + \langle\psi_m|\hat{F}\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda} &= f_n\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle + f_m\langle\psi_m|\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda}\\ &= \frac{1}{2}(f_n+f_m)\frac{\partial}{\partial\lambda}\langle\psi_m|\psi_n\rangle + \frac{1}{2}(f_n-f_m)\\ &\quad\times\left[\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle - \langle\psi_m|\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda}\right].\end{aligned}$$

Como el primer término se anula debido a (14.133), simplificando obtenemos la generalización buscada,

$$\langle\psi_m|\frac{\partial\hat{F}}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle + \frac{1}{2}(f_n-f_m)\left(\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle - \langle\psi_m|\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda}\right) = \frac{\partial f_n}{\partial\lambda}\delta_{nm}. \tag{14.134}$$

Si tomamos aquí $m=n$ se obtiene la fórmula de Feynman-Hellman.

Para aplicar este resultado a la teoría de perturbaciones tomamos $\hat{F}(\lambda)=\hat{H}=\hat{H}_0+\lambda\hat{V}$, por lo que $\partial\hat{F}/\partial\lambda=\hat{V}$; (14.134) da

$$\langle\psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle + \frac{1}{2}(E_n-E_m)\left(\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle - \langle\psi_m|\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda}\right) = \frac{\partial E_n}{\partial\lambda}\delta_{nm}. \tag{14.135}$$

En particular, para $n=m$ se obtiene

$$\frac{\partial E_n}{\partial\lambda} = \langle\psi_n|\hat{V}|\psi_n\rangle, \tag{14.136}$$

[6] H. Hellman, *Acta Physicochemica* (URSS) **16** (1935) 913; **17** (1936) 225; R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340

mientras que para $m \neq n$,

$$2\langle\psi_m|\hat{V}|\psi_n\rangle + (E_n - E_m)\left(\frac{\partial\langle\psi_m|}{\partial\lambda}|\psi_n\rangle - \langle\psi_m|\frac{\partial|\psi_n\rangle}{\partial\lambda}\right) = 0. \tag{14.137}$$

De estas ecuaciones pueden obtenerse los desarrollos perturbativos de manera sistemática (*cf.* las ecuaciones (14.127) y (14.129)).

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 14.1. *Se pide determinar la constante dieléctrica de un medio transparente a la radiación incidente.*

Solución. El problema es interesante por varias razones. Desde el punto de vista físico, se trata de determinar a partir de la estructura microscópica del medio cómo varía la constante dieléctrica con la frecuencia, es decir, de resolver uno de los problemas más importantes de la teoría de la dispersión de la luz por un medio dieléctrico. Desde el punto de vista metodológico, se trata de un problema en que es más importante determinar la modificación a la función de onda debida a la perturbación, que la modificación de los niveles atómicos. Finalmente, desde la perspectiva de la teoría de perturbaciones, se está ante un caso en que el potencial de perturbación es dependiente del tiempo, por lo que se hace necesario eliminar primero esta dependencia temporal para poder aplicar la teoría desarrollada hasta aquí.[7]

En un medio dieléctrico los vectores de desplazamiento $\mathbf{D}$, de intensidad eléctrica $\mathbf{E}$ y de polarización $\mathbf{P}$ cumplen la relación

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P},$$

en donde ϵ es la constante dieléctrica del medio, es decir, una medida macroscópica de su polarizabilidad. Al despejar obtenemos

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}\mathbf{E}. \tag{1}$$

Por lo tanto, si conocemos la polarización del dieléctrico generada por el campo $\mathbf{E}$, con el empleo de la fórmula (1) se hace posible determinar su constante dieléctrica ϵ. Para obtener $\mathbf{P}$, calcularemos el momento dipolar eléctrico de los átomos inmersos en el campo $\mathbf{E}$.

Consideremos una radiación incidente de longitud de onda suficientemente larga para que podamos suponer que su vector eléctrico no varía sensiblemente en las dimensiones de un átomo;[8] en este caso podemos escribir el campo eléctrico incidente en la forma $E = \mathcal{E}\cos\omega t$ y el potencial que perturba a los electrones atómicos resulta

$$V = e_0\mathcal{E}x\cos\omega t$$

(despreciamos los efectos del campo magnético). Nuestro primer problema es eliminar la dependencia temporal. Para ello, supondremos que en un principio los

[7] En el capítulo 17 se desarrolla la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo.

[8] Ésta es la llamada *aproximación de onda larga* y equivale a la dipolar usada previamente, pues en ambos casos se está sustituyendo $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ por la unidad (véase el análisis en la sección 17.5).

electrones atómicos se encuentran en un estado no perturbado, que escribimos como $\psi_n = \varphi_n e^{-i\omega_n t}$, y que la perturbación los lleva al estado $\psi = \psi_n + \delta\psi$. Al sustituir estas expresiones en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y desarrollar, obtenemos a primer orden

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0\right)\delta\psi = \frac{1}{2}e_0\mathcal{E}x\varphi_n(e^{-i(\omega_n-\omega)t} + e^{-i(\omega_n+\omega)t}).$$

Este resultado sugiere que escribamos la modificación inducida en la función de onda en la forma

$$\delta\psi = u_- e^{-i(\omega_n-\omega)t} + u_+ e^{-i(\omega_n+\omega)t}.$$

Al sustituir, podemos separar la ecuación anterior en dos ecuaciones independientes del tiempo,

$$[\hbar(\omega_n - \omega) - \hat{H}_0]u_- = \frac{1}{2}e_0\mathcal{E}x\varphi_n,$$
$$[\hbar(\omega_n + \omega) - \hat{H}_0]u_+ = \frac{1}{2}e_0\mathcal{E}x\varphi_n.$$

Cada una de estas ecuaciones puede resolverse siguiendo los procedimientos usados en la sección 14.1. Por ejemplo, para resolver la primera de ellas escribimos u_- en la forma $u_- = \sum_k a_k\varphi_k$ y sustituimos, tomando en cuenta que $\hat{H}_0\varphi_k = E_k\varphi_k$; multiplicamos el resultado por φ_l^*, integramos sobre todo el espacio y despejamos el coeficiente a_k para obtener

$$a_k = -\frac{e_0\mathcal{E}}{2\hbar}\frac{\langle k|x|n\rangle}{\omega_{kn}+\omega}, \quad \omega_{kn} \equiv \omega_k - \omega_n = \frac{E_k - E_n}{\hbar}.$$

Las soluciones de la segunda ecuación se siguen de las anteriores cambiando ω por $-\omega$. Al reunir resultados y simplificar, queda

$$\psi = e^{-i\omega_n t}\left[\varphi_n - \frac{e_0\mathcal{E}}{\hbar}\sum_k \frac{\langle k|x|n\rangle}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}\varphi_k(\omega_{kn}\cos\omega t - i\omega\,\mathrm{sen}\,\omega t)\right].$$

Vemos que el campo de radiación tiende a inducir transiciones atómicas del estado inicial n con energía E_n a estados k con energía $E_k = E_n + \hbar\omega_{kn}$, con $|\omega_{kn}|$ igual a la frecuencia del campo externo; estas transiciones se deben a las resonancias que ocurren en los polos que aparecen en estas ecuaciones en $\omega = \pm\omega_{kn}$. Es éste el mismo fenómeno que genera los coeficientes B de Einstein (sección 9.7) y será estudiado con mayor detalle en la sección 17.5. Retomando nuestro tema, el momento dipolar eléctrico medio de los átomos perturbados es $\langle d\rangle = -e_0\int \psi^* x\psi\, d^3x$. Si N es el número de átomos del dieléctrico por unidad de volumen, el vector de polarización resulta

$$P = N\langle d\rangle = \frac{2Ne_0^2\mathcal{E}}{\hbar}\sum_k \frac{\omega_{kn}|\langle n|x|k\rangle|^2}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}\cos\omega t.$$

El cálculo se hizo hasta primer orden en $\mathcal{E}$ y se tomó en cuenta que el dipolo eléctrico permanente de los átomos es nulo en general. Al comparar este resultado con la ecuación (1), obtenemos una expresión para la constante dieléctrica como función de la frecuencia en la aproximación dipolar no relativista,

$$\epsilon = 1 + \frac{8\pi Ne_0^2}{\hbar}\sum_k \frac{\omega_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}|\langle n|x|k\rangle|^2. \tag{2}$$

Esta fórmula predice que si los átomos se encuentran en su estado base, a bajas frecuencias (es decir, $\omega < \omega_k - \omega_n$), ϵ (y, en consecuencia, el índice de refracción $n(\omega)$ dado aproximadamente por $n^2 = \epsilon$, considerando la permeabilidad magnética del medio como la unidad) es mayor que la unidad y crece con la frecuencia, lo que corresponde a la llamada *dispersión normal* de la luz. Sin embargo, para medios excitados a bajas frecuencias ϵ puede ser menor que la unidad y *decrecer* con la frecuencia, fenómeno conocido como *dispersión anómala* de la luz, y que no puede ser explicado por la teoría clásica.

Aquí, es oportuno agregar dos observaciones. La primera es que la teoría expuesta predice que en resonancia el valor de la constante dieléctrica es infinito, resultado obviamente erróneo. La razón de esta anomalía está en que en el cálculo precedente se despreciaron los efectos debidos a la reacción de radiación de los electrones (proporcionales a $\dddot{x}$ en la ecuación (1.25), por ejemplo); al tomar en cuenta este efecto, el denominador de la ecuación (2) adquiere una contribución compleja $i\delta(\omega)$ (como sucede en las ecuaciones (1.26)), lo que conduce a una expresión de la forma

$$\sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2 + i\delta} = \sum_k f_{kn} \frac{\omega_{kn}^2 - \omega^2 - i\delta\,(\omega)}{\left(\omega_{kn}^2 - \omega^2\right)^2 + \delta^2\,(\omega)}.$$

La parte real de esta expresión se anula ahora para $\omega^2 = \omega_{kn}^2$ (en vez de hacerse infinita), lo que anula la corrección real a ϵ para tales frecuencias. El término imaginario adicional, proporcional a $\delta(\omega)$, describe las pérdidas en el dieléctrico.

La ecuación (2) suele escribirse en la forma

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N e_0^2}{m} \sum_k \frac{f_{kn}}{\omega_{kn}^2 - \omega^2}, \tag{3a}$$

en donde las f_{kn} son las llamadas *intensidades de los osciladores,* dadas por

$$f_{kn} = \frac{2m}{\hbar} \omega_{kn} |\langle n|x|k\rangle|^2. \tag{3b}$$

Las intensidades de los osciladores f_α son números positivos y enteros dentro de la teoría clásica, pues corresponden al número de electrones por átomo en el estado de frecuencia propia ω_α, pero éste no es el caso ni en la teoría cuántica ni en el experimento, que confirma en detalle las predicciones cuánticas. De hecho la percepción de que las intensidades observadas de los osciladores resultaban no enteras condujo a las primeras dudas sobre la validez de la descripción clásica.

Problema ilustrativo 14.2. *Desarrolle la teoría de perturbaciones para el caso en que dos niveles de energía son casi degenerados.*

Solución. Como las correcciones a la energía y a las funciones de onda contienen las cantidades $V_{nk}/(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$, si dos niveles n y k tienen energías muy próximas, no pueden usarse los desarrollos anteriores y se requiere hacer un tratamiento especial. Conviene dividir el estudio en dos partes: i) mostrar que el tratamiento de los dos niveles casi degenerados se puede separar del resto de niveles y ii) proceder con el problema casi degenerado una vez aislado.

i. Sean $|n_1\rangle$ y $|n_2\rangle$ los niveles de $\hat{H}_0$ casi degenerados; el resto de niveles $|k\rangle$ los consideramos alejados y se les puede aplicar la teoría usual de perturbaciones.

Desarrollamos el potencial de perturbación $\hat{V}$ en la base de $\hat{H}_0$,

$$\hat{V} = \sum_{k,l} |k\rangle\langle k|\hat{V}|l\rangle\langle l| = \sum_{k,l} V_{kl}|k\rangle\langle l| = \hat{V}_1 + \hat{V}_2,$$

con

$$\hat{V}_1 = V_{n_1n_1}|n_1\rangle\langle n_1| + V_{n_2n_2}|n_2\rangle\langle n_2| + V_{n_1n_2}|n_1\rangle\langle n_2| + V_{n_2n_1}|n_2\rangle\langle n_1|,$$
$$\hat{V}_2 = \sum_{k,l}{}'' V_{kl}|k\rangle\langle l|,$$

donde la doble prima significa excluir de la suma los valores n_1 y n_2. Como

$$\langle n_i|\hat{V}_2|n_j\rangle = \sum_{k,l\neq n_i,n_j} V_{kl}\langle n_i|k\rangle\langle l|n_j\rangle = 0, \quad (i,j=1,2),$$

a la perturbación producida por $\hat{V}_2$ se le puede aplicar la teoría estándar de perturbaciones. Por otra parte, para $k \neq n_1, n_2$ se tiene que $\hat{V}_1|k\rangle = 0$, pues $\langle n_1|k\rangle = \langle n_2|k\rangle = 0$, por lo que estos estados $|k\rangle$ son también eigenestados del hamiltoniano $\hat{H}_1$:

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1$$

con eigenvalor $E_k^{(0)}$. Sin embargo, ni $|n_1\rangle$ ni $|n_2\rangle$ son eigenestados de $\hat{H}_1$. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}\hat{H}_1|n_1\rangle = \hat{H}_0|n_1\rangle + \hat{V}_1|n_1\rangle &= E_n^{(0)}|n_1\rangle + V_{n_1n_1}|n_1\rangle + V_{n_2n_1}|n_2\rangle \\ &= (E_n^{(0)} + V_{n_1n_1})|n_1\rangle + V_{n_2n_1}|n_2\rangle.\end{aligned}$$

Por lo tanto, necesitamos construir combinaciones lineales $a|n_1\rangle + b|n_2\rangle$ que diagonalicen $\hat{H}_1$. Pero al hacer esto podemos concentrar la atención exclusivamente en estos dos niveles. Con ello concluimos la primera parte.

II. Al sustituir (simplificando la notación) $|\psi\rangle = a|\varphi_1\rangle + b|\varphi_2\rangle$ en la ecuación $(\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ y tomar valores esperados con $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ sucesivamente, se obtienen las ecuaciones

$$(E_1^{(0)} + V_{11} - E)a + V_{12}b = 0, \qquad V_{21}a + (E_2^{(0)} + V_{22} - E)b = 0.$$

De la condición de solubilidad se sigue que los niveles de energía, eigenvalores de $\hat{H}_1$, son, con $E_1 = E_1^{(0)} + V_{11}, E_2 = E_2^{(0)} + V_{22}$,

$$E\pm = \tfrac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|V_{12}|^2}. \tag{1}$$

En términos del ángulo β definido mediante la relación

$$\operatorname{tg} 2\beta = \frac{2V_{12}}{E_1 - E_2},$$

las funciones de onda, eigenestados de $\hat{H}_1$, resultan

$$\begin{aligned}|\psi_+\rangle &= \cos\beta|\varphi_1\rangle + \operatorname{sen}\beta|\varphi_2\rangle, \\ |\psi_-\rangle &= -\operatorname{sen}\beta|\varphi_1\rangle + \cos\beta|\varphi_2\rangle.\end{aligned} \tag{2}$$

Si se hace un desarrollo en serie del radical en (1) suponiendo que $(E_1-E_2)^2 \geq |V_{12}|^2$, que es la condición para que sea aplicable la teoría estándar, se obtiene

$$E_+ = E_1^{(0)} + V_{11} + \frac{|V_{12}|^2}{E_1^{(0)} + V_{11} - E_2^{(0)} - V_{22}} + \cdots ,$$

expresión que coincide con los resultados previamente obtenidos (nótese que no es un desarrollo de Rayleigh-Schrödinger). En este caso $\beta \approx 0$ y se cumple que $|\psi_+\rangle \approx |\varphi_1\rangle, |\psi_-\rangle \approx |\varphi_2\rangle$, como cabría esperar. En cambio para $|E_1 - E_2| \ll |V_{12}|$ se obtiene

$$E_\pm = \tfrac{1}{2}(E_1 + E_2) \pm |V_{12}| \pm \frac{(E_1 - E_2)^2}{8|V_{12}|} + \cdots$$

La diferencia entre los niveles es $E_+ - E_- = 2|V_{12}| + \cdots$, es decir, debido a la perturbación los niveles se separan. En este caso $\beta \approx \pi/4$, por lo que los dos estados $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ contribuyen con pesos equivalentes a $|\psi_\pm\rangle$. Esta separación entre niveles casi degenerados por la perturbación es responsable de fenómenos importantes, como la aparición de brechas de energía (de valor $\sim 2|V_{12}|$) en el espectro de los electrones metálicos perturbados por potenciales periódicos (véase la sección 7.6, por ejemplo).

Problema ilustrativo 14.3. *Suponga un potencial cuya transformada de Fourier es*

$$\tilde{V}(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \begin{cases} -(2\pi\hbar)^{3/2} V_0, & |\mathbf{p}|, |\mathbf{p}'| < \hbar b, \\ 0, & \text{en caso contrario,} \end{cases}$$

en donde V_0 es una constante positiva; este potencial tiene una estructura muy complicada, con un radio efectivo del orden de $1/b$. Demuestre que la teoría de perturbaciones a cualquier orden finito da resultados erróneos en el límite en que $V_0 \to 0$ y $b \to \infty$, si la energía del sistema es positiva. Comente los resultados.[9]

Solución. Como no se nos da el potencial, sino su transformada de Fourier, es más simple trabajar con la ecuación transformada de Schrödinger, que en el eigenestado de energía E se puede escribir en la forma (véase la ecuación (10.39)):

$$E\Psi(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\Psi(\mathbf{p}) + \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}')\Psi(\mathbf{p}')\, d^3p'. \tag{1}$$

Para simplificar la notación introducimos la variable $\mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar$ y escribimos la energía como $E = \hbar^2 k^2/2m$; la ecuación de Schrödinger queda

$$(\mathbf{q}^2 - k^2)\Psi = -2m\hbar \int \tilde{V}(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\Psi(\mathbf{q}')\, d^3q'.$$

Para resolver esta ecuación hacemos el *ansatz*

$$\Psi = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) + \frac{A}{q^2 - (k^2 + i\varepsilon)}, \tag{2}$$

[9] Y. B. Zeldovich, *JETP* **38** (1960) 819.

en donde se supone que $\varepsilon \to 0^+$; esta ε se introduce para definir el valor de algunas integrales que aparecerán más adelante. Al sustituir en la ecuación diferencial se obtiene para la constante A el valor

$$A = \frac{i}{2\pi^2}\frac{1}{k - i\varkappa},$$

en donde $\varkappa$ es un parámetro con valor

$$\varkappa = \frac{1 - 8\pi m\hbar V_0 b}{4\pi^2 m\hbar V_0}.$$

Para conocer la función de onda en el espacio de configuración, tomamos la transformada de Fourier; resulta

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{i}{k - i\varkappa}\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{3}$$

Esta función de onda tiene precisamente la forma que corresponde a partículas dispersadas por un potencial, como tendremos oportunidad de comprobar en el capítulo 20 (véase la ecuación 20.6); este hecho justifica la selección $\varepsilon > 0$ en la ecuación (2). Independientemente de esta justificación física del procedimiento, puede considerarse formalmente que (2) es una solución de la ecuación de Schrödinger para energía positiva.

Habiendo construido la solución exacta, tratemos de obtenerla mediante la teoría de perturbaciones. Cuando despreciamos el potencial, la solución a orden cero la podemos escribir como

$$\Psi^{(0)}(\mathbf{q}) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}).$$

Al sustituir en la ecuación de Schrödinger la expresión

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1)},$$

obtenemos para la corrección a primer orden

$$\Psi^{(1)} = \begin{cases} \dfrac{2m\hbar V_0}{q^2 - (k^2 + i\varepsilon)}, & q < b \\ 0, & q > b. \end{cases}$$

Continuando el proceso, se obtiene para la corrección de orden n

$$\Psi^{(n)} = \frac{2m\hbar V_0}{q^2 - k^2 - i\varepsilon}\left[8\pi m\hbar V_0\left(b + \tfrac{1}{2}i\pi k\right)^{n-1}\right].$$

Es posible sumar todas las correcciones, pues se trata de una progresión geométrica. Obtenemos

$$\Psi = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) + \sum_{n=1}^{\infty}\Psi^{(n)} = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) + \frac{i}{2\pi^2}\frac{1}{k - i\varkappa}\frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon},$$

que es precisamente la solución exacta, ecuación (2).

Tomemos ahora el límite $V_0 \to 0, b \to \infty$ en tal forma que $\varkappa$ permanezca finita. En este límite, cada corrección de la teoría de perturbaciones se anula, por lo que a todo orden finito se obtiene $\Psi = \Psi^{(0)} = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k})$, lo que es obviamente incorrecto.

Es fácil rastrear el origen de la dificultad: para que la aproximación perturbativa sea válida, se requiere que las correcciones a la función de onda a orden cero sean pequeñas para cualquier valor de su argumento. En el presente caso las correcciones son numéricamente pequeñas, pero diferentes de cero para $k \neq k_0$, que es el único punto en que la función de onda a orden cero es diferente de cero.

El ejemplo muestra que hay casos en que la primera corrección es mucho menor que el valor a orden cero, que la segunda corrección es mucho menor que la primera, etc., pero que ello no necesariamente significa que sea válido quedarse con los primeros términos de la teoría de perturbaciones. Como ejemplos adicionales en que se presentan dificultades con el desarrollo perturbativo, se pueden mencionar las siguientes situaciones:

a) Para un potencial repulsivo muy singular la teoría de perturbaciones es divergente, pero la solución exacta es finita.
b) Cuando la energía del sistema es una función no analítica de la perturbación no existe desarrollo perturbativo. Esto ocurre con mucha frecuencia en los problemas de interés físico; un ejemplo es la teoría de la superconductividad. Otro aún más simple es el potencial $m\omega^2 x^2/2 + \beta x^4$, para el cual el desarrollo perturbativo no es convergente. En casos como éstos es necesario desarrollar métodos especiales de cálculo.

Problemas

14. 1. El potencial de un oscilador anarmónico unidimensional puede aproximarse con la expresión

$$V = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \left[1 + \alpha \frac{x}{x_0} + \beta \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right],$$

donde $x_0 = \sqrt{\hbar/m\omega}$. Utilice la teoría de perturbaciones para determinar las correcciones a la energía a segundo orden y a las funciones de onda a primer orden. Use sus resultados para calcular $\langle x \rangle$, $\langle \hat{p} \rangle$, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$, $\langle (\Delta \hat{p})^2 \rangle$.

14. 2. Demuestre que si f es una variable dinámica de un sistema cuántico, sus elementos de matriz a primer orden de la teoría de perturbaciones son

$$f_{nm} = f_{nm}^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{V_{nk} f_{km}^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \sum_{k \neq m} \frac{V_{km} f_{nk}^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

14. 3. Una partícula se mueve sobre una circunferencia vertical de radio R; despreciando los efectos de fricción, pero tomando en cuenta la fuerza de gravedad, el hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2mR^2} + mgR \operatorname{sen} \varphi.$$

Determine las soluciones no perturbadas, así como las correcciones a la energía a primero y segundo órdenes, tratando el término gravitatorio como una perturbación. ¿En qué condiciones es válida esta solución?

14. 4. *Una partícula cargada en presencia de un campo eléctrico uniforme y constreñida a moverse sobre una circunferencia sin fricción en el plano del campo eléctrico es un péndulo plano cuántico. Resuelva exactamente el problema del péndulo plano cuántico. Haga un estudio perturbativo de este problema a primer orden, empleando como hamiltoniano no perturbado:

a) el de un oscilador armónico,
b) el de un rotor rígido.

¿En qué caso es aceptable cada una de las soluciones anteriores? (Este problema fue resuelto por primera vez por E. U. Condon en 1928; el tratamiento perturbativo se desarrolla con detalle en el artículo de T. Pradhan y A. V. Khare, *Am. J. Phys.* **41** (1973) 59.)

14. 5. Estudie el efecto Zeeman normal de partículas sin espín con los métodos de la teoría de perturbaciones.

14. 6. Demuestre que la matriz $\hat{A}$ definida con la ecuación (14.50) también satisface la condición $\hat{A}\hat{A}^\dagger = 1$, la cual, tomada junto con $\hat{A}^\dagger\hat{A} = 1$ demostrada en el texto, garantiza que $\hat{A}$ es unitaria.

14. 7. Explique la razón por la cual el efecto Stark lineal crece con el número cuántico principal n.

14. 8. *Estudie el efecto Stark lineal y cuadrático en el átomo de hidrógeno con el método WKB (Wentzel, 1926).

14. 9. Obtenga la ecuación diferencial (14.100) a partir de la expresión (14.96).

14. 10. Resuelva detalladamente la ecuación diferencial (14.100).

14. 11. Calcule el efecto Stark en el átomo de hidrógeno para los niveles con $n = 3$. Haga el máximo uso posible de las propiedades de las simetrías del sistema, pero use coordenadas esféricas.

14. 12. Calcule las intensidades de las componentes de la línea H_α del hidrógeno, desdoblada por el efecto Stark lineal.

14. 13. Calcule las correcciones a la energía de los niveles $n = 2$ debidas al efecto Stark en átomos de hidrógeno, a segundo orden de la teoría de perturbaciones.

14. 14. Calcule los elementos de matriz V_{ij} para los dos osciladores acoplados que estudiamos en la sección 14.4 y presentamos en por las ecuaciones (14.61) y (14.62).

14. 15. Calcule las correcciones a la energía a segundo orden de la teoría de perturbaciones para los casos $n = 1$, 2 de los dos osciladores estudiados en el problema anterior.

14. 16. Derive detalladamente las funciones de onda correctas para el caso $n = 2$ (expresiones (14.71)) de los osciladores estudiados en los problemas 14.14 y 14.15.

14. 17. Investigue las funciones de onda correctas del problema anterior para $n = 2$, comparándolas con las de los modos normales.

14. 18. Dos osciladores acoplados tienen el hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2\right) + \frac{1}{2}m\omega_1^2 x_1^2 + \frac{1}{2}m\omega_2^2 x_2^2 + m\omega^2\beta x_1 x_2,$$

en donde $\omega^2 = \omega_1\omega_2$ y β es arbitraria. Trate este problema con métodos perturbativos cuando:

a) ω_1/ω_2 es un número irracional;
b) ω_1/ω_2 es un número racional.

Resuelva el problema exactamente y compare resultados.

14. 19. Determine el espectro de emisión de los osciladores acoplados del problema anterior y compare con el correspondiente espectro de dos osciladores independientes.
14. 20. Dos osciladores acoplados tienen el hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_1\omega^2 x_1^2 + \frac{1}{2}m_2\omega^2 x_2^2 + V_0 e^{-(x_1-x_2)^2/a^2}.$$

Considere los dos casos siguientes y analícelos en forma cualitativa, pero detallada:

a) el potencial gaussiano de acoplamiento es suficientemente pequeño para que se le pueda tratar como una perturbación;
b) la frecuencia ω de oscilación es suficientemente baja como para considerar el potencial gaussiano como dominante.

Calcule la energía de los primeros estados del sistema a primer orden de la teoría de perturbaciones en el caso a) anterior.
14. 21. Demuestre que para ψ arbitraria y potencial de perturbación hermitiano (y en consecuencia δE real) la ecuación (14.21) debe escribirse en general en la forma

$$\delta E = \langle V \rangle - \frac{\hbar^2}{4m}\left\langle \left(\frac{\nabla G}{G}\right)^2 + \left(\frac{\nabla G^*}{G^*}\right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2}i\hbar \int \mathbf{j}\cdot\left(\frac{\nabla G}{G} - \frac{\nabla G^*}{G^*}\right) dx.$$

Use esta expresión para generalizar el resultado enunciado en el texto para ψ arbitraria.

Problemas adicionales

14. 1. Considere una partícula dentro de un pozo cuadrado tridimensional de longitud L. Encuentre las correcciones a los niveles de energía y las funciones de onda correctas del problema perturbado por la fuerza de gravedad.
14. 2. Una partícula de masa m se coloca en un pozo unidimensional infinito de anchura a y se somete a la perturbación

$$W = a\omega_0\delta\left(x - \frac{a}{2}\right),$$

donde ω_0 es una constante real con unidades de energía.

a) Calcule, a primer orden en ω_0, la corrección que W induce en los niveles de energía.
b) Resuelva el problema exactamente y compare con los resultados del inciso anterior.

14. 3. Un rotor plano de momento de inercia I y momento dipolar eléctrico $\mathbf{d}$ se mueve en el seno de un campo eléctrico uniforme y constante $\overrightarrow{\varepsilon}$, orientado sobre el plano de rotación. Determine las correcciones a la energía de orden más bajo no nulas, considerando el efecto del campo como una perturbación. Analice las propiedades de la polarizabilidad del dipolo, definida ésta como $\alpha = -\partial^2 \langle E \rangle / \partial\varepsilon^2$.
14. 4. Un rotor tridimensional de momento de inercia I y momento dipolar eléctrico $\mathbf{d}$ paralelo al eje del rotor se mueve dentro de un campo eléctrico uniforme y constante ε, orientado sobre el plano de rotación. Determine la corrección a la energía del estado base de orden más bajo no nula, considerando el efecto del campo como una perturbación.
14. 5. Determine las funciones de onda correctas que corresponden al problema 14.11.
14. 6. Este ejercicio es una invitación a que se estudie el problema 17.12, en el que de hecho se trata una perturbación independiente del tiempo. Demuestre que las ecuaciones (PXVII.167) y (PXVII.168) describen también osciladores clásicos en reposo, a los que se les aplica repentinamente el campo eléctrico.

14. 7. Considere un electrón dentro de un pozo rectangular infinito de ancho a, en el interior del cual se aplica un campo eléctrico uniforme y constante. Determine la energía del estado fundamental a primer orden de la teoría de perturbaciones, y una primera aproximación a la función de onda de este estado.[10]

14. 8. Un pozo rectangular infinito de ancho a tiene un escalón rectangular en la mitad derecha de su piso, de altura h. Determine de manera aproximada la energía del estado fundamental a segundo orden y su función de onda a primer orden, cuando $h = \lambda E_1^{(0)}$, $\lambda \ll 1$.[11]

14. 9. Dos rotores planos iguales se encuentran acoplados, de tal forma que su hamiltoniano es

$$\hat{H} = A\left(p_{\theta_1}^2 + p_{\theta_2}^2\right) - B\cos(\theta_1 - \theta_2), \quad A, B > 0.$$

Determine el espectro de energía del sistema y las correspondientes funciones propias a orden cero:

a) hasta términos lineales en B, suponiendo que $B \ll A\hbar^2$;
b) reduciendo el problema al de un oscilador armónico, cuando $B \gg A\hbar^2$.

14. 10. Considere un sistema con momento angular $\mathbf{J}$ y hamiltoniano

$$\hat{H}_0 = a\hat{J}_z + \frac{b}{\hbar}\hat{J}_z^2,$$

con a, $b > 0$ constantes con dimensiones de frecuencia.

a) Determine los niveles de energía del sistema no perturbado. ¿Para qué valores de la razón b/a el sistema es degenerado?
b) Si se aplica un campo magnético $\mathbf{B}_0$ en la dirección $\mathbf{u}$ con ángulos polares θ y φ, la interacción del momento magnético del sistema, $\mathbf{M} = \gamma\mathbf{J}$, está descrita por el hamiltoniano

$$W = \omega_0 \hat{J}_u,$$

donde γ es la razón giromagnética, $\omega_0 = -\gamma\,|\mathbf{B}_0|$ es la frecuencia de Larmor en el campo $\mathbf{B}_0$ y $\hat{J}_u$ es la componente de $\hat{\mathbf{J}}$ en la dirección $\mathbf{u}$

$$\hat{J}_u = \hat{J}_z\cos\theta + \hat{J}_x \operatorname{sen}\theta\cos\varphi + \hat{J}_y \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi.$$

Escriba la matriz que representa a W en la base de los eigenestados de $\hat{H}_0$.
c) Suponga que $b = a$, que $\mathbf{u}$ está orientado a lo largo del eje Ox y que $\omega_0 \ll a$, y determine las energías y eigenestados del sistema a primer orden en ω_0.
d) Suponga que $b = 2a$ y que $\omega_0 \ll a$, con $\mathbf{u}$ en dirección arbitraria. Use la base $\{|+\rangle, |0\rangle, |-\rangle\}$ para obtener una expresión para el estado base del hamiltoniano perturbado, a primer orden en ω_0. Calcule $\langle\mathbf{M}\rangle$ en el estado base. ¿Son $\mathbf{M}$ y $\mathbf{B}_0$ paralelos? Demuestre que se puede escribir

$$\langle M_i\rangle = \sum_i \chi_{ij} B_j,$$

con $i, j = x, y, z$. Calcule las componentes χ_{ij} del tensor de susceptibilidad.

[10] La solución exacta y referencias pueden verse en J. N. Churchill y F. O. Arntz, *Am. J. Phys.* **37** (1969) 693.
[11] La solución exacta puede verse en L. Melander, *J. Chem. Ed.* **49** (1972) 686.

14. 11. El fondo inicialmente plano de un pozo rectangular infinito de ancho a se sustituye con uno curvo de la forma $V'(x) = \eta \operatorname{sen}(\pi x/a)$. Determine a primer orden en η el efecto de este cambio sobre los valores propios de la energía.
14. 12. La matriz hamiltoniana de un sistema tiene la forma (c es una constante)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}.$$

Determine sus valores propios de manera exacta, y usando la teoría de perturbaciones hasta segundo orden, inclusive. Estudie la correspondencia entre los resultados de ambos métodos.
14. 13. Un electrón se encuentra confinado en una caja cúbica de lado a, la que se extiende sobre cada eje desde $-a/2$ hasta $+a/2$. El estado del electrón corresponde a $n_x^2+n_y^2+n_z^2 = 6$. Se aplica un campo eléctrico débil:

a) con $H' = e\mathcal{E}z$;
b) con $H' = \beta e\mathcal{E}xy$.

Determine la energía del electrón a primer orden de la teoría de perturbaciones en ambos casos.
14. 14. El hamiltoniano de un rotor rígido sujeto a la acción de un campo magnético perpendicular al eje Ox tiene la forma general $A\hat{\mathbf{L}}^2 + B\hat{L}_z + C\hat{L}_y$. Obtenga las correspondientes funciones y valores propios exactos, y considere después el problema a segundo orden de la teoría de perturbaciones para el caso $C \ll B$. Compare los resultados.
14. 15. Determine al orden significativo más bajo en η la modificación a las energías propias de un átomo hidrogenoide perturbado por el potencial

$$H' = \eta \frac{\hbar^2}{2m_0 r^2}.$$

En particular, muestre que se rompe la degeneración en l, por pequeño que sea el valor de η.
14. 16. Demuestre que las funciones propias exactas de un sistema que posee sólo dos estados $|\varphi_1\rangle$ y $|\varphi_2\rangle$ pueden escribirse en la forma

$$|\psi_+\rangle = e^{-i\phi/2} \cos\frac{\theta}{2} |\varphi_1\rangle + e^{i\phi/2} \operatorname{sen}\frac{\theta}{2} |\varphi_2\rangle,$$
$$|\psi_-\rangle = -e^{-i\phi/2} \operatorname{sen}\frac{\theta}{2} |\varphi_1\rangle + e^{i\phi/2} \cos\frac{\theta}{2} |\varphi_2\rangle,$$

donde los ángulos se han definido mediante las relaciones ($0 \le \theta \le \pi$):

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2|H_{12}|}{H_{11} - H_{22}}, \qquad e^{i\phi} = \frac{H_{21}}{|H_{21}|}.$$

Desarrolle las expresiones anteriores para obtener las que predice la teoría de perturbaciones a orden más bajo, y muestre que para niveles muy separados las funciones de onda perturbadas son muy cercanas a las correspondientes no perturbadas, pero que para niveles muy cercanos (o degenerados) se obtienen estados muy diferentes, caracterizados por una superposición de ambos estados con amplitudes de magnitud similar (éstas corresponden a las funciones de onda correctas de la teoría de perturbaciones). El resultado muestra que los estados cuánticos sufren fácilmente modificaciones muy importantes en la vecindad de los puntos donde se cruzan estados no perturbados.

14. 17. Determine las funciones de onda corregidas a primer orden en teoría de perturbaciones para un electrón atómico que se mueve en el potencial

$$V = -\frac{e^2}{r} + \alpha\left(x^2 + y^2\right) + \beta z^2,$$

con $0 < \alpha < -\beta \ll e^2/a_0^3$.

14. 18. Considere el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{a}^\dagger\hat{a} + \tfrac{1}{2} + \eta(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}), \quad |\eta| < \tfrac{1}{2},$$

que representa un oscilador perturbado por una interacción con constante de acoplamiento η. La transformación lineal

$$\hat{a} = \alpha\hat{\lambda} + \beta\hat{\lambda}^\dagger, \qquad \hat{a}^\dagger = \alpha\hat{\lambda}^\dagger + \beta\hat{\lambda},$$

con α, β reales, $\alpha^2 - \beta^2 = 1$, donde $\hat{\lambda}$, $\hat{\lambda}^\dagger$ son dos nuevos operadores, de los que se demanda que cumplan la regla de conmutación usual (lo que permitiría equipararlos con operadores de creación y aniquilación):

$$\left[\hat{\lambda}, \hat{\lambda}^\dagger\right] = \mathbb{I},$$

que conduce al hamiltoniano sin interacción

$$\hat{H} = \sqrt{1 - 4\eta^2}\left(\hat{\lambda}^\dagger\hat{\lambda} + \tfrac{1}{2}\right)$$

cuando se toma

$$\alpha^2 + \beta^2 + 4\eta\alpha\beta = \sqrt{1 - 4\eta^2}, \qquad \tfrac{1}{2} + 2\eta\alpha\beta + \beta^2 = \tfrac{1}{2}\sqrt{1 - 4\eta^2}.$$

Ésta es la llamada *transformación canónica de Bogolyubov*. Determine el operador que realiza esta transformación.

14. 19. El quarkonio es un sistema ligado de un quark y su correspondiente antiquark en un estado s. Se considera que a distancias no muy grandes el potencial de interacción quark-antiquark puede escribirse (despreciando efectos relativistas, de espín, etc.) en la forma de un potencial "coulombiano" más un término lineal de confinamiento, es decir,

$$V_{q\bar{q}} = -\frac{k_c}{r} + k^2 r.$$

En el caso particular del quark t, el término coulombiano es dominante y el de confinamiento puede tomarse como una perturbación.[12] Demuestre que con estas consideraciones los niveles de energía del sistema son

$$E_{nl} = -\frac{k_c^2 m_t}{2\hbar^2 n^2} + \frac{k^2\hbar^2}{k_c m_t}\left(3n^2 - l(l+1)\right), \quad m_t = \tfrac{1}{2}M_t,$$

donde M_t es la masa del quark t, estimada en el orden de 90 GeV, es decir, como 96 veces la masa del protón.

[12] Los nombres otorgados a los quarks son de fantasía y no poseen significado físico alguno, por lo que llamarles simplemente por la correspondiente letra inicial (del inglés, como se acostumbra) es perfectamente adecuado. La t proviene de *top;* los nombres usuales de los otros quarks son b, c, d, s y u (de *bottom* o *beauty, charm, down, strange* y *up,* respectivamente). Una justificación teórica del potencial quark-antiquark propuesto arriba se puede ver en W. Greiner, S. Schramm y E. Stein, *Quantum Chromodynamics* (Springer, 2002), sección 7.1.

14. 20. Considere una distribución de probabilidad de la forma

$$P(\varphi) = Ne^{-\varphi^2/2a-(g/4!)\varphi^4}.$$

Esta densidad no puede integrarse de manera cerrada, pero puede aproximarse con un desarrollo en serie, lo que proporciona un ejemplo elemental de desarrollo perturbativo. Demuestre que para una g suficientemente pequeña la función de partición es

$$Z = N\sqrt{2\pi a}\left(1 - \tfrac{1}{8}ga^2 + \tfrac{35}{384}g^2a^4 + \cdots\right),$$

mientras que el segundo momento vale

$$\left\langle \varphi^2 \right\rangle = a\left(1 - \tfrac{1}{2}ga^2 + \tfrac{2}{3}g^2a^4 + \cdots\right).$$

¿Para cuáles valores de g son legítimas estas aproximaciones?

15. El espín del electrón

15.1. Descubrimiento del espín del electrón

DURANTE LOS AÑOS que precedieron al establecimiento de la mecánica cuántica se realizó un intenso trabajo para entender la estructura de los espectros atómicos. En particular, fue posible avanzar en la *descripción* del efecto Zeeman, como veremos más adelante, pero no fue posible *entender* este fenómeno sino hasta el momento en que se incorporó a la teoría de Schrödinger la teoría de Pauli del espín del electrón. Como una reminiscencia de la situación confusa que privó durante esos años, queda aún en la actualidad el nombre de efecto Zeeman anómalo dado a una cierta forma de este fenómeno, precisamente a la parte de él que no pudo ser "justificada" en términos de los modelos clásicos, para distinguirla de la llamada "normal" y que corresponde al efecto Zeeman expuesto en el capítulo 13, que se debe exclusivamente al momento orbital angular.

El análisis detallado del efecto Zeeman anómalo condujo a A. Landé a proponer en 1921 que la fórmula para la relación entre el momento magnético asociado a una carga que circula (por ejemplo, un electrón orbital) y el correspondiente momento angular, es decir, la relación giromagnética, debe ser modificada. En concreto, propuso que en vez de la fórmula clásica (véase la ecuación (13.77)):

$$\frac{\mu_z}{L_z} = \frac{e}{2mc} = -\frac{e_0}{2mc} \tag{15.1}$$

($e_0 = |e|$) se escribiera

$$\frac{\mu_z}{L_z} = -g\frac{e_0}{2mc}, \tag{15.2}$$

en donde g es un factor numérico llamado *factor de Landé,* cuyo valor como función de los números cuánticos característicos del sistema atómico pudo establecer Landé sobre bases empíricas, pero sin justificación teórica apropiada. Además la fórmula para g tenía la peculiaridad sorprendente de requerir el empleo de números cuánticos semienteros.[1]

La fórmula (15.2) había sido estudiada experimentalmente para el caso de los electrones, con anticipación a los trabajos de Landé. En efecto, en 1915 Einstein realizó en Holanda una serie de trabajos experimentales en colaboración con J. W. de Haas para verificar su observación de que la ley de Ampère, aplicada a las moléculas

[1] El factor de Landé se calcula más adelante (véase la ecuación (15.38)).

de un cuerpo rígido macroscópico magnetizado, implica que la relación giromagnética del mismo está dada por la ecuación (15.1). En una nota preliminar, Einstein hacía notar lo imprevisible de este resultado, ya que la relación giromagnética del cuerpo macroscópico depende sólo del cociente e/m para el electrón (cuyo valor experimental había sido establecido recientemente), y no de cantidades como la velocidad orbital de los electrones o las dimensiones de su órbita.[2] Para comprobar la teoría, Einstein y de Haas suspendieron un cilindro magnetizable de un hilo de cuarzo y le indujeron una corriente alterna mediante una bobina, como se muestra en la figura 15.1, procurando que la frecuencia de las corrientes inducidas coincidiera con la frecuencia de oscilación torsional para producir resonancia. Con este dispositivo Einstein y de Haas pudieron comprobar que la variación de la magnetización genera una variación similar en el momento angular, de tal manera que μ_z/L_z permanece constante y negativa. Interesados más en el orden de magnitud que en los detalles del fenómeno en sí —que lleva el nombre de *efecto Einstein-de Haas*—, su determinación del coeficiente de proporcionalidad entre el cambio del momento angular del cilindro y el cambio de magnetización que lo produce no fue muy precisa, aunque el valor que ellos notificaron es equivalente a $g = 1$. Mediciones ulteriores muy cuidadosas realizadas por diferentes autores (Barnett, 1917; Stewart, 1918; Beck, 1919) mostraron que, en realidad, $g = 2$ en estos experimentos. De esta forma, el valor anómalo 2 de la relación giromagnética para los electrones de un cuerpo ferromagnético era ya conocido previamente a la proposición de Landé y podía considerarse como una prueba independiente de la necesidad de adoptar la ecuación (15.2) en vez de la (15.1) en el caso general atómico, con $g = 2$ en el caso específico de los electrones.

Por la misma época (1921), Otto Stern propuso la realización de un experimento para comprobar las reglas de cuantización espacial del momento angular en un campo magnético, descubiertas poco antes. Como vimos en la sección 13.5, la componente del momento orbital en la dirección del campo magnético puede poseer sólo el valor $\hbar m$, en donde m es un número entero. Expresando esto en términos del correspondiente momento magnético μ, su proyección μ_z puede tener sólo los eigenvalores (véanse las ecuaciones (13.78) y (13.80)):

$$\mu_z = -\mu_0 m, \tag{15.3}$$

en donde μ_0 es el magnetón de Bohr. Este sorprendente resultado, establecido por Sommerfeld en 1916 dentro de la teoría de Bohr, recibió el nombre de *cuantización espacial* y es el que Stern propuso verificar. El mismo Stern, con la colaboración de W. Gerlach, efectuó una serie de experimentos con este propósito en Francfort

[2] La idea básica de la observación de Einstein es poner a prueba la hipótesis de Ampère según la cual la magnetización del núcleo ferromagnético se debe a que cada una de sus moléculas contiene una corriente elemental que genera un imán elemental. Al magnetizar el cuerpo, estos imanes se orientan en paralelo y lo mismo sucede con las respectivas corrientes, es decir, con los momentos angulares elementales (de los electrones). Si $\mathbf{j}$ es el momento angular de una molécula y el cuerpo contiene N de ellas, el momento angular que el cuerpo adquiere al magnetizarse completamente es $\mathbf{L} = -N\mathbf{j}$ (por conservación del momento angular total, que es 0). A la vez, el momento magnético que adquiere el cilindro es (incluimos el factor experimental $g = 2$) $\mu_{\text{cil}} = N\mu_{\text{electrón}} = -N\,(ge_0/2mc)\,\mathbf{j} = -\,(ge_0/2mc)\,\mathbf{L}$, de donde la ecuación (15.2) es inmediata. En la época de los trabajos mencionados no había razón para esperar que g fuera diferente de 1, y se llegaba a la igualdad (15.1).

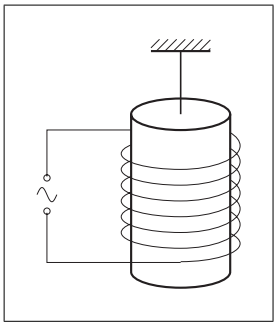

Figura 15.1. *Esquema del experimento Einstein-de Haas para la determinación del factor g de Landé de los electrones.*

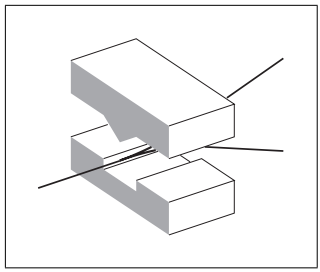

Figura 15.2. *Esquema de un aparato Stern-Gerlach para la determinación de la regla de cuantización espacial de Sommerfeld.*

y Hamburgo, en los cuales hacía pasar un haz de átomos monovalentes por un campo magnético fuertemente inhomogéneo (véase la figura 15.2). Según se sigue de la electrodinámica, cuando un momento magnético (un dipolo, una corriente circulante, etc.) pasa por un campo magnético $\mathbf{B}$, sufre una fuerza de valor

$$\mathbf{F} = \nabla(\mu \cdot \mathbf{B}). \tag{15.4}$$

Si, para simplificar el análisis, consideramos campos orientados predominantemente a lo largo del eje Oz con $B_y = 0$ (y es la dirección del haz), la rápida precesión del momento magnético alrededor del eje Oz hace que la componente μ_x promedie a cero, por lo que podemos aproximar la fuerza en la dirección Oz que actúa sobre el momento magnético como

$$F_z = \mu_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \simeq \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} = -\mu_0 \frac{\partial B_z}{\partial z} m = -F_0 m, \tag{15.5}$$

con $F_0 = \mu_0 \partial B_z/\partial z$. Vemos que la fuerza que actúa sobre el dipolo depende del número cuántico m, por lo que el haz de partículas deberá descomponerse en tantas ramas como valores diferentes pueda tener este número.[3] Como según la teoría general existen $2l + 1$ posibles valores de m asociados al momento angular l, en la pantalla deberán aparecer precisamente $2l + 1$ diferentes trazas equidistantes; como, también de acuerdo con la teoría de Bohr, l es un entero, el número de trazas debe ser impar. En particular, el experimento se realizó inicialmente con átomos del grupo I de la tabla periódica (H, Li, Na, Ag, Au, etc.) en el estado s, para los cuales $l = 0$ y $m = 0$ y, por lo tanto, el haz no debería descomponerse. Sin embargo, el experimento mostró *dos* haces, indicando que los átomos usados poseían un momento magnético diferente de cero aun en el estado s. Si el momento angular asociado al momento magnético es $\hbar s$, entonces deberá tenerse que $2s + 1 = 2$,

[3] Como el momento angular está orientado aleatoriamente, la teoría clásica daría una distribución uniforme para μ_z desde $-\mu$ hasta $+\mu$, y lo que se observaría en la pantalla según la fórmula $\mu_z \partial B_z/\partial z$ sería una sola mancha extensa, que corresponde a un haz más o menos uniforme abierto en forma de abanico.

es decir, $s = 1/2$. Aunque este resultado estaba de acuerdo con la teoría empírica de Landé, el origen de este momento angular $\hbar/2$ quedaba sin explicar. Más aún, tan pronto fue conocido este resultado, Einstein y Ehrenfest (1922) señalaron la existencia de graves dificultades para concebir algún mecanismo satisfactorio de alineación del *átomo* con el campo, consistente con las condiciones experimentales y aceptable desde el punto de vista conceptual. En otras palabras, concluyeron que no era aceptable asignar el momento angular $\hbar/2$ al movimiento orbital electrónico.

Paralelamente a esta serie de trabajos, diversos investigadores se ocupaban de problemas conexos, como el de la estructura y el origen de la tabla periódica de los elementos. En uno de esos trabajos, generalizando los puntos de vista de Bohr y desarrollando una sugerencia de E. C. Stoner respecto del posible número de estados estacionarios de un átomo en un campo magnético externo, Wolfgang Pauli concluyó en 1925 que es posible entender en forma natural la estructura de la tabla periódica de los elementos si cada estado electrónico orbital es caracterizado por *cuatro* números cuánticos, en vez de tres, y se supone simultáneamente que cada estado puede estar ocupado sólo por un electrón, observación que es conocida como *Principio de Exclusión de Pauli*. Estos resultados son trascendentales y tendremos oportunidad de analizarlos con el debido cuidado más adelante. Por el momento lo que interesa recalcar es el descubrimiento de la necesidad de un nuevo número cuántico (además de n, l y m) para caracterizar el estado atómico de un electrón, el cual, de acuerdo con los trabajos del propio Pauli, puede tomar sólo dos posibles valores. De hecho, el principio de exclusión venía a resolver no sólo el problema del número de electrones que pueden acomodarse en cada capa con momento angular definido, sino que daba respuesta cualitativa a un problema mucho más general, básico y viejo, a saber: ¿qué es lo que impide que no caigan todos los electrones de un átomo pesado (que puede contener decenas de ellos) al estado de menor energía, lo que parecería ser una solución menos energética y más estable?[4]

En 1925, los jóvenes físicos holandeses G. E. Uhlenbeck y S. Goudsmit propusieron una reinterpretación novedosa de los resultados anteriores, que resolvía de manera muy simple varias de las dificultades. En vez de interpretar el nuevo número cuántico dicotómico como una característica del estado del *átomo,* propusieron interpretarlo como un momento angular intrínseco del *electrón,* de valor $1/2$ en unidades $\hbar$. Éste es el espín del electrón, cuya descripción formal cuántica fuera formulada poco tiempo después (1927) por el propio Pauli y la cual vamos a desarrollar a continuación en términos elementales. El valor $1/2$ (en unidades $\hbar$) para el espín del electrón queda unívocamente fijado por la condición de que su proyección, identificada con el nuevo número cuántico, puede tomar *sólo dos* valores (como exigen el principio de exclusión de Pauli y los resultados de Stern y Gerlach), que son, según las reglas de la mecánica cuántica, los valores $+\hbar/2$ y $-\hbar/2$ para la proyección en alguna dirección S_3 de dicho espín.[5]

[4] La argumentación empleada en el texto es la contemporánea, *ex post*. En realidad los argumentos de Pauli (y los simultáneos de Stoner) se referían al efecto Zeeman anómalo (que se estudia en la sección 15.3) y, de paso, a la configuración atómica de los gases raros. Recordemos que Pauli se refería a la variable dicotómica por él descubierta como *una ambivalencia,* evitando todo uso de modelos, que para él resultaban superfluos.

[5] En la literatura cuántica es común no asociar algún modelo específico al espín, limitándose a su descripción, en la forma que se hace arriba. La razón de ello es que se sigue considerando el electrón como una partícula puntual y no resulta claro cómo puede asociarse un momento

15.2. La ecuación de Pauli

Si el espín del electrón vale $\hbar/2$, podemos aplicarle la teoría desarrollada en la sección 12.5 y expresarlo en términos de las matrices 2×2 de Pauli,

$$\hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}\hbar\hat{\sigma}, \quad \hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_i). \tag{15.6}$$

El momento magnético en la dirección Oz es $\hat{\mu}_z = -g(e_0/2mc)\hat{S}_z$, como se sigue de la ecuación (15.2) al sustituir $\hat{L}_z$ por el espín. En forma vectorial podemos escribir entonces, con $g = 2$ y el magnetón de Bohr $\mu_0 = e_0\hbar/2mc$ (ecuación (13.79)),

$$\hat{\mu} = -2\frac{e_0}{2mc}\hat{\mathbf{S}} = -\frac{e_0}{2mc}\hbar\hat{\sigma} = -\mu_0\hat{\sigma}. \tag{15.7}$$

Este resultado muestra que la magnitud de μ es un magnetón de Bohr (de aquí el nombre de μ_0).

En el capítulo 12 obtuvimos las relaciones de conmutación características de los operadores de momento angular (véanse por ejemplo, las ecuaciones (12.67) y (12.68)). En particular, para las matrices de Pauli se obtuvo la regla de conmutación (12.108*b*),

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{15.8}$$

Además de estas relaciones de conmutación, propias de todo operador de momento angular, las matrices de Pauli satisfacen otras que les son específicas y resultan del hecho de que se trata de matrices 2×2. En concreto es posible demostrar que (véase el problema 12.16):

$$\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij} + i\epsilon_{ijk}\sigma_k. \tag{15.9}$$

Esta fórmula muestra, en particular, que el cuadrado de cada una de las tres matrices de Pauli es la matriz 2×2 unidad. De aquí se puede derivar una fórmula que emplearemos en repetidas ocasiones, como sigue. Al multiplicar (15.9) por $\hat{A}_i\hat{B}_j$,

magnético o una rotación intrínseca a un punto. Sin embargo, es un hecho que existen modelos, todos ellos incipientes, que tratan de dar un sentido físico concreto al espín. Un ejemplo ilustrativo que parece prometedor es el siguiente. Como veremos en el capítulo 22, las ecuaciones relativistas predicen que el electrón está sujeto permanentemente a un movimiento periódico de muy alta frecuencia y amplitud del orden de la longitud de Compton λ_C, conocido como *zitterbewegung*. La velocidad instantánea del electrón, tomando en cuenta el *zitterbewegung,* resulta ser igual a c, la velocidad de la luz. Si con base en estos resultados de la teoría de Dirac se considera que el electrón puntual describe órbitas circulares sobre una esfera de radio $\lambda_C/2$, el momento angular resultante es del orden $m\,|\mathbf{v} \times \mathbf{r}| \sim mc(\hbar/2mc) = \hbar/2$; la energía asociada a esta rotación es a su vez del orden (aunque menor) de la energía propia del electrón, mc^2. Sin embargo, la descripción detallada de este fenómeno sólo puede provenir de una teoría subcuántica, como lo muestra, por ejemplo, el hecho de que el momento angular es semientero, pese a tratarse de un momento orbital. Por esto tiene interés considerar la descripción similar del espín que se obtiene dentro de la electrodinámica estocástica, teoría que se estudia brevemente en el capítulo 23, en la cual se considera que los fenómenos cuánticos se deben a la interacción de la partícula con el campo de radiación de punto cero. Esta interacción da lugar a fluctuaciones en la posición y la velocidad, con lo que se genera un fenómeno similar al *zitterbewegung* aun en la descripción no relativista. El cálculo concreto muestra que el valor esperado del cuadrado del momento angular así adquirido corresponde, en orden de magnitud, a un espín de valor $\hbar/2$ (L. de la Peña y A. Jáuregui, *Found. Phys.* **12** (1982) 441). Una discusión de otros modelos que han sido sugeridos para el espín del electrón puede verse en R. H. Young, *Am. J. Phys.* **44** (1976) 581.

en donde $\hat{A}_i$ y $\hat{B}_j$ son las componentes cartesianas de dos operadores vectoriales arbitrarios que conmutan con $\hat{\sigma}$, y sumar sobre índices repetidos, obtenemos

$$(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{A}})(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{B}}) = \hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{B}} + i\hat{\sigma}\cdot(\hat{\mathbf{A}}\times\hat{\mathbf{B}}). \tag{15.10}$$

Puesto que el espín del electrón queda representado por el operador matricial 2×2, $\hat{\mathbf{S}} = \hbar\hat{\sigma}/2$, la función de onda del electrón posee dos componentes, es decir, es un *espinor* de la forma $\binom{\psi_1}{\psi_2}$ (véase la ecuación (12.104)). Los espinores son objetos matemáticos que deben distinguirse claramente de otros objetos con varias componentes, como podría ser, por ejemplo, un vector en el plano. En particular, las propiedades de transformación de los espinores frente a rotaciones del sistema coordenado les son peculiares y, de hecho, son las que se utilizan para definirlo. Sin tener oportunidad de desarrollar este punto con amplitud, trataremos de entender lo esencial del mismo. La ecuación (9.73) es una fórmula general para el operador de rotaciones por el ángulo θ alrededor de un eje $\hat{\mathbf{n}}$ que pasa por el origen; tomando $\hat{\mathbf{S}}$ dado por la ecuación (15.6) como el operador de momento angular, obtenemos que el operador de rotaciones para espín $1/2$ es

$$\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\theta\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\mathbf{S}}\right) = \exp\left(-\frac{1}{2}i\theta\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}\right). \tag{15.11}$$

Al desarrollar el exponencial en serie de potencias y tomar en cuenta que de (15.10) se sigue que (véase el problema 15.3):

$$(\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma})^{2k} = \mathbb{I}, \qquad (\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma})^{2k+1} = \hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}, \tag{15.12}$$

se obtiene finalmente

$$\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = \mathbb{I}\cos\frac{\theta}{2} - i(\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma})\,\mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2}. \tag{15.13}$$

En particular, el operador de una rotación infinitesimal por el ángulo $\delta\theta$ resulta

$$\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\theta) = \mathbb{I} - \tfrac{1}{2}i\delta\theta\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}. \tag{15.14}$$

Sea ahora Ψ el espinor que describe un electrón de espín $1/2$,

$$\Psi = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}, \tag{15.15}$$

en donde ψ_1 y ψ_2 son funciones de onda de una componente. De acuerdo con la teoría general de transformaciones unitarias estudiada en la sección 9.6, al efectuar una rotación infinitesimal del sistema coordenado descrita por el operador de rotaciones $\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\theta)$, el espinor Ψ se transforma en otro espinor Ψ', con

$$\Psi' = \hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\theta)\Psi = \left(1 - i\tfrac{1}{2}\delta\theta\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}\right)\Psi. \tag{15.16}$$

Vemos que la transformación se efectúa no con el ángulo $\delta\theta$, sino con la *mitad* del ángulo de rotación. Esta propiedad define a los espinores y los distingue esencialmente de las cantidades tensoriales (escalar A, vector $\mathbf{A}_i$, tensor A_{ij}, etc.), pues los tensores se transforman mediante múltiplos enteros del ángulo. Por ejemplo, frente

a una rotación alrededor del eje Oz, un escalar no se altera, pues $A = A'$, mientras que la componente x del vector $\mathbf{A}$ se transforma en $A'_x = A_x \cos\theta + A_y \operatorname{sen}\theta$, etc.; sin embargo, el espinor Ψ se transforma en

$$\Psi' = \left(1 - i\tfrac{1}{2}\delta\theta\hat{\sigma}_3\right)\Psi = \begin{pmatrix} \left(1 - i\frac{1}{2}\delta\theta\right)\psi_1 \\ \left(1 + i\frac{1}{2}\delta\theta\right)\psi_2 \end{pmatrix} = \Psi - i\tfrac{1}{2}\delta\theta \begin{pmatrix} \psi_1 \\ -\psi_2 \end{pmatrix}. \tag{15.17}$$

Una consecuencia inmediata de esta propiedad es que un espinor *no* es invariante frente a una rotación por el ángulo 2π. En efecto, de (15.13) se sigue que

$$\Psi' = \hat{T}_z(2\pi)\Psi = (\cos\pi)\Psi = -\Psi, \tag{15.18}$$

es decir, Ψ cambia de signo bajo una rotación por el ángulo 2π. Puesto que esta rotación del sistema coordenado deja el sistema físico absolutamente igual, concluimos que un espinor no puede representar directamente una cantidad física, sino que las magnitudes físicas serán combinaciones bilineales de espinores, las cuales sí permanecen invariantes frente a rotaciones por el ángulo 2π, debido al doble cambio de signo. En la práctica, esto no es una limitación, pues por las reglas generales de la mecánica cuántica sabemos que lo que nos interesa son cantidades tales como valores esperados

$$\langle\hat{A}\rangle = \int \Psi^\dagger \hat{A}\Psi \, dx, \tag{15.19}$$

etc., que involucran combinaciones bilineales o cuadráticas de espinores. Está claro que una expresión como (15.19) debe entenderse como una fórmula matricial, donde $\hat{A}$ es una matriz 2×2 (cuyas componentes pueden ser operadores que actúan en el espacio de Hilbert barrido por las ψ_i). Por ejemplo, la densidad de partículas es

$$\Psi^\dagger\Psi = (\psi_1^* \ \psi_2^*)\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2; \tag{15.20}$$

el valor esperado de $\hat{S}_z$ es

$$\begin{aligned} \langle\hat{S}_z\rangle = \frac{1}{2}\hbar\int dx\Psi^\dagger\hat{\sigma}_z\Psi &= \frac{1}{2}\hbar\int dx\,(\psi_1^* \ \psi_2^*)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\int dx(\psi_1^*\psi_1 - \psi_2^*\psi_2); \end{aligned} \tag{15.21}$$

mientras que el valor esperado de $\hat{S}_x$ es

$$\langle\hat{S}_x\rangle = \frac{1}{2}\hbar\int dx\,(\psi_1^* \ \psi_2^*)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\hbar\int dx(\psi_1^*\psi_2 + \psi_2^*\psi_1), \tag{15.22}$$

y así sucesivamente.

Lo que ahora nos interesa es construir una ecuación de evolución para Ψ, que sustituya (o mejor, que generalice) a la ecuación de Schrödinger para el caso del electrón con espín. El procedimiento que suele emplearse para este propósito, introducido por Pauli, consiste en tomar en cuenta que al colocar el electrón en

un campo magnético externo $\mathbf{B}$, éste y el momento magnético asociado al espín se acoplan, y así aparece la energía mutua:[6]

$$\hat{V} = -\hat{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{B} \cdot \hat{\sigma}, \tag{15.23}$$

según se sigue de la ecuación (15.7). Este término de interacción se agrega al hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger, que se escribe ahora como una ecuación matricial para el espinor Ψ (véase la ecuación (15.26)). La ecuación resultante se llama *ecuación de Pauli* y describe correctamente el comportamiento del electrón no relativista con espín, como tendremos oportunidad de ver al estudiar, por ejemplo, el efecto Zeeman anómalo. La ecuación de Pauli es un postulado, que introduce *ad hoc* el espín y el valor correcto del momento magnético intrínseco del electrón, con relación giromagnética con $g = 2$. Esta ecuación se puede *deducir,* sin embargo, de la teoría fundamental del electrón relativista de Dirac, que incorpora el espín en forma natural. Como no tendremos oportunidad de estudiar estos temas sino hasta el capítulo 22, pero tampoco deseamos hacer aquí una teoría puramente fenomenológica, deduciremos a continuación la ecuación de Pauli mediante un postulado más fundamental que la mera introducción del momento magnético intrínseco correcto, el cual será consecuencia del formalismo.[7]

Hemos visto que cuando un electrón se sumerge en un campo electromagnético, el momento mecánico $\hat{\mathbf{p}}$ que aparece en el hamiltoniano debe sustituirse por el momento canónico $\hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{p}} - (e/c)\mathbf{A}$ (véase la sección 13.5). Observamos por otro lado que de la ecuación (15.10) se sigue que $(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2 = \hat{\mathbf{p}}^2$. Esto significa que en la ecuación de Schrödinger podemos hacer la sustitución $\hat{\mathbf{p}}^2 \to (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2$ sin alterarla (cada una de las dos componentes de la nueva función de onda Ψ satisface entonces la *misma* ecuación de Schrödinger). Tomando en cuenta esta pareja de observaciones postularemos que para describir un electrón con espín $1/2$ en presencia de un campo magnético externo, debe hacerse la sustitución $\mathbf{p}^2 \to \hat{\mathbf{P}}^2 \to (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{P}})^2$ en el hamiltoniano. Por supuesto, se trata de una manera posible de ampliar el espacio de Hilbert para incluir en él las funciones espinoriales,[8] y que encuentra justificación adicional comprobando que las ecuaciones resultantes mantienen su invariancia frente al grupo de transformaciones de Galileo (traslaciones y rotaciones tridimensionales), como corresponde a una teoría no relativista; además, representa la versión no relativista de un procedimiento usado para construir la ecuación de Dirac (como se estudia en la sección 22.2). Tendremos oportunidad de justificar este postulado no sólo con los resultados del capítulo 22, sino más inmediatamente por la correcta predicción del momento magnético intrínseco del electrón a que

[6] Con frecuencia el término $-\hat{\mu} \cdot \hat{\mathbf{B}}$ se interpreta como una energía potencial de interacción, pero es más apropiado tratarlo como de origen cinético. Un análisis ilustrativo de este problema se encuentra en el artículo de Young citado en la nota anterior.

[7] Un estudio más detallado y fundado de la técnica que se expone a continuación puede encontrarse en A. Galindo y C. Sánchez del Río, *Am. J. Phys.* **29** (1961) 582 y en C. Sánchez del Río, *An. Real Soc. Esp. Fís. y Quím.* **64** (1968) 321.

[8] El operador $\hat{\mathbf{p}}$ opera en el espacio de Hilbert barrido por las eigenfunciones de Schrödinger, $\mathcal{H}_H$, mientras que el operador $\hat{\sigma}$ actúa en el espacio de Hilbert del espín, $\mathcal{H}_s$. La sustitución $\hat{\mathbf{p}}^2 \to (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2$ amplía el espacio de Hilbert inicial $\mathcal{H}_H$ al espacio producto $\mathcal{H}_H \otimes \mathcal{H}_s$ y combina las funciones de onda de Schrödinger en espinores.

En la digresión al final de la sección 21.5 se revisa esta representación unitaria de vectores en términos generales (véase la ecuación (21.88*a*)).

conduce, lo que es ya un resultado importante, además de una serie de predicciones correctas adicionales.

Según el postulado propuesto, la ecuación de Pauli para un electrón con espín $1/2$ debe escribirse en la forma

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left[\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\right]^2\Psi + V\Psi. \tag{15.24}$$

Vamos a transformar esta ecuación para escribirla en forma más simple y sugerente. Para este propósito recurrimos a las ecuaciones (15.9) o (15.10) para escribir

$$\begin{aligned}\left[\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\right]^2 &= \sum_{ij}\left(\hat{p}_i - \frac{e}{c}A_i\right)\left(\hat{p}_j - \frac{e}{c}A_j\right)\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j \\ &= (\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + i\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\times\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right).\end{aligned} \tag{15.25a}$$

Como

$$\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\times\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right) = -\frac{e}{c}(\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{A} + \mathbf{A}\times\hat{\mathbf{p}}) = -\frac{e}{c}(-i\hbar\nabla\times\mathbf{A}) = \frac{i\hbar e}{c}\mathbf{B}$$

(en la norma de Coulomb $\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$), al sustituir en la expresión anterior obtenemos

$$\left[\hat{\sigma}\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)\right]^2 = \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 - \frac{\hbar e}{c}\mathbf{B}\cdot\hat{\sigma}. \tag{15.25b}$$

Este resultado nos permite escribir la ecuación (15.24) en su forma usual,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2\Psi + \left(V - \frac{\hbar e}{2mc}\mathbf{B}\cdot\hat{\sigma}\right)\Psi. \tag{15.26}$$

Ésta es la *ecuación de Pauli*. Vemos que el postulado $\hat{\mathbf{P}}^2 \to (\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{P}})^2$ nos ha permitido generar automáticamente el término de interacción $-\hat{\mu}\cdot\mathbf{B}$. El momento magnético intrínseco del electrón predicho por esta teoría es

$$\hat{\mu} = -\mu_0\hat{\sigma}, \tag{15.27}$$

en donde $\mu_0 = \hbar e_0/2mc$ es el magnetón de Bohr. Este resultado coincide con las ecuaciones (15.7) y (15.23), es decir, en efecto implica que la relación giromagnética predicha para el espín del electrón por la presente teoría contiene el factor 2 requerido.

Al desarrollar el hamiltoniano de (15.26) como se hizo en la sección 13.5 y usamos la ecuación (13.81), podemos dar a la ecuación de Pauli la siguiente forma,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}_0\Psi + \frac{\mu_0}{\hbar}\mathbf{B}\cdot(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\Psi. \tag{15.28}$$

Es importante notar que en el hamiltoniano aparece la suma $\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}$, es decir, que $\hat{\mathbf{S}}$ contribuye el doble que $\hat{\mathbf{L}}$ a la energía magnética (y al momento magnético) debido a que, para $\hat{\mathbf{L}}$, $g = 1$, pero $g = 2$ para el espín. Esto significa, en particular, que los vectores de momento magnético y de momento angular total $\hat{\mathbf{J}}$ no son paralelos.

*15.3. El efecto Zeeman anómalo

Los átomos cuyo espín electrónico total es cero tienen momento angular entero $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}}$ y se les puede aplicar la teoría de efecto Zeeman estudiada en la sección 13.5. El ejemplo más simple de esta situación corresponde al átomo de helio, ya que posee dos electrones orbitales, cuyos espines pueden acoplarse a 0 (o a 1; este tema se analiza en la sección 18.2). Sin embargo, si un átomo posee un espín electrónico diferente de cero, éste se acoplará también al campo magnético externo y contribuirá al efecto Zeeman, haciendo que las líneas espectrales se descompongan ya no en tripletes, sino en multipletes de estructura más complicada, dando lugar al efecto Zeeman anómalo.

Supongamos ahora un átomo con hamiltoniano $\hat{H}_0$, inmerso en un campo magnético uniforme y débil; la ecuación estacionaria de Schrödinger puede escribirse como sigue, donde Oz es la dirección del campo:

$$E\Psi = \hat{H}_0\Psi + \frac{\mu_0 B}{\hbar}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)\Psi. \tag{15.29}$$

Esta ecuación es muy complicada, pues aquí $\hat{S}_z$ representa el operador de espín electrónico total, que puede ser 0, 1/2, 1, 3/2, ...; la función de onda Ψ deberá tener el número correspondiente $(2S+1)$ de componentes. Sin embargo, podemos resolver este problema con la ayuda de un teorema de la teoría de operadores tensoriales, que se demuestra en la sección 12.9 y que damos a continuación.[9]

Si $\hat{\mathbf{A}}$ es un operador vectorial, sus elementos de matriz entre los estados $|jm_j\rangle$ y $|jm_j'\rangle$(m_j es la proyección Oz de j) están dados por

$$\langle jm_j'|\hat{A}_q|jm_j\rangle = \frac{\langle jm_j|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{A}}|jm_j\rangle}{\hbar^2 j(j+1)}\langle jm_j'|\hat{J}_q|jm_j\rangle; \tag{15.30}$$

$\hat{A}_q$ y $\hat{J}_q$ son las componentes esféricas de los vectores $\hat{\mathbf{A}}$ y $\hat{\mathbf{J}}$, respectivamente, definidas para $q = -1,\ 0,\ 1$,

$$\hat{A}_{-1} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_x - i\hat{A}_y), \qquad \hat{A}_0 = \hat{A}_z, \qquad \hat{A}_1 = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_x + i\hat{A}_y). \tag{15.31}$$

Una comparación con (12.73) muestra que, en particular, $\hat{J}_1 = \hat{J}_+,\ \hat{J}_0 = \hat{J}_z,\ \hat{J}_{-1} = \hat{J}_-$; además, los estados $|jm_j\rangle$ y $|jm_j'\rangle$ pueden corresponder a valores diferentes n y n', respectivamente, de números cuánticos adicionales que puedan ser requeridos por el problema específico, pero independientes de la descripción angular.

[9] El teorema usado, ecuación (15.30), es un caso particular del teorema de Wigner-Eckart, que se estudia en la sección 12.9.4. Al lector que desee omitir dicha sección se le recomienda que vea en la discusión de la ecuación (12.191) que corresponde a la (15.30) (véase también la siguiente nota), su justificación intuitiva. Para más detalles pueden consultarse textos avanzados de mecánica cuántica, como, por ejemplo, *Quantum Mechanics* de Ballentine; *Quantum Mechanics* de Landau y Lifshitz, secciones 29 y 107; *Quantum Mechanics* de Merzbacher, sección 22.7; o bien, *Angular Momentum* de D. M. Brink y G. R. Satchler (Oxford University Press, 1968).

Podemos entender el sentido de la ecuación (15.30) como sigue. En un sistema con simetría esférica el vector $\mathbf{J}$ fija la única dirección de referencia, por lo que el valor esperado de un vector arbitrario $\mathbf{A}$, si es diferente de cero, resulta proporcional a $\langle\mathbf{J}\rangle$, $\langle\mathbf{A}\rangle = C\langle\mathbf{J}\rangle$, e igualmente $\langle\mathbf{A}\cdot\mathbf{J}\rangle = C\langle\mathbf{J}^2\rangle$. De aquí resulta $C = \langle\mathbf{A}\cdot\mathbf{J}\rangle / \langle\mathbf{J}^2\rangle$, que sustituido en la primera expresión, da $\langle A_\alpha\rangle = C\langle J_\alpha\rangle = \langle\mathbf{A}\cdot\mathbf{J}\rangle\langle J_\alpha\rangle / \langle\mathbf{J}^2\rangle$, que es el contenido de (15.30).

Regresemos al problema de resolver la ecuación (15.29), y consideremos el caso en que B no es excesivamente grande, por lo que podemos tratar el término magnético como una perturbación. Como $\hat{H}_0$ tiene simetría esférica para un átomo, podemos tomar como eigenfunciones no perturbadas los eigenestados de $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z$, con lo que la corrección a la energía a primer orden se escribe, usando la ecuación (14.13),

$$\delta E = \frac{\mu_0 B}{\hbar}\langle jm_j|\hat{J}_z + \hat{S}_z|jm_j\rangle. \tag{15.32}$$

El elemento de matriz de $\hat{J}_z$ es inmediato,

$$\langle jm_j|\hat{J}_z|jm_j\rangle = \hbar m_j. \tag{15.33}$$

Para calcular el elemento de matriz de $\hat{S}_z = \hat{S}_0$ usamos la fórmula (15.30), lo que da:[10]

$$\langle jm_j|\hat{S}_z|jm_j\rangle = \frac{\langle jm_j|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jm_j\rangle}{\hbar^2 j(j+1)}\langle jm_j|\hat{J}_z|jm_j\rangle = \frac{m_j}{\hbar j(j+1)}\langle jm_j|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jm_j\rangle. \tag{15.34}$$

Para continuar con el cálculo de este elemento de matriz podemos proceder como sigue. Los estados del sistema no han sido aún completamente especificados, pues sólo hemos exigido que sean eigenestados de $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_z$. Para especificarlos mejor observamos que podemos obtener la j requerida combinando diferentes valores de l y de s; pero como, por hipótesis, el átomo posee espín total bien definido, debemos caracterizar los eigenestados con los números cuánticos j, l, s y, además, m_j, es decir, $|jm_j\rangle \to |jlsm_j\rangle$. Empleando esta base (que construimos usando la teoría general de acoplamiento de momentos angulares estudiada en las secciones 12.6-8) el cálculo se simplifica considerablemente, pues de $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ se sigue que

$$\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{J}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2\right),$$

[10] La cantidad $\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ es un escalar, por lo que su valor esperado es independiente de la orientación del sistema de referencia, es decir, del valor de la proyección m. Por lo tanto, podemos calcular el elemento de matriz de $\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ en la ecuación (15.34) para un estado con m_j arbitraria. En particular, tomando $m_j = j$, queda

$$\langle jj|\hat{S}_z|jj\rangle = \frac{\langle jj|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jj\rangle}{\hbar^2 j(j+1)}\langle jj|\hat{J}_z|jj\rangle = \frac{\langle jj|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jj\rangle}{\hbar(j+1)} = \frac{\langle jm_j|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jm_j\rangle}{\hbar(j+1)}.$$

Al sustituir en la expresión original obtenemos

$$\langle jm_j|S_z|jm_j\rangle = \frac{\langle jj|\hat{S}_z|jj\rangle}{j}m_j. \tag{A}$$

En esta forma se hace evidente que el primer factor es independiente de m_j; la dependencia en este número cuántico queda totalmente contenida en el segundo factor, es decir, en $\langle jm'|J_\alpha|jm\rangle$ de la expresión (15.30). Esta separación explícita del elemento de matriz de $\hat{A}_\alpha$ en un factor geométrico dependiente de la orientación del sistema en el espacio y otro, que es el que porta la información dinámica sobre el sistema (el valor esperado de $\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{A}}$ en la ecuación (15.30)), es el contenido fundamental del teorema de Wigner-Eckart y, consecuentemente, de fórmulas derivadas de él, como las ecuaciones (15.30) y (15.34). En la forma (A) que acabamos de darle a esta última expresión, el contenido del teorema se hace más intuitivo (véase el problema (15.11)).

por lo que

$$\langle jlsm_j|\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|jlsm_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2}[j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)]. \tag{15.35}$$

Al sustituir este valor en (15.34) obtenemos para el valor esperado de $\hat{S}_z$

$$\langle jm_j|\hat{S}_z|jm_j\rangle = \hbar\frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}m_j. \tag{15.36}$$

Finalmente, al sumar (15.33) y (15.36) y sustituir en (15.32) obtenemos la corrección a la energía debida al efecto Zeeman,

$$\delta E = \mu_0 B g m_j, \tag{15.37}$$

en donde el factor g de Landé está dado por

$$g = 1 + \frac{j(j+1)+s(s+1)-l(l+1)}{2j(j+1)}, \tag{15.38}$$

en correspondencia precisa con la expresión empírica obtenida por Landé antes del establecimiento de la mecánica cuántica.

Como para los distintos estados atómicos (eigenestados de $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$) g toma valores diferentes, el corrimiento de los niveles varía de un estado a otro, por lo que cada línea espectral puede descomponerse en multipletes muy complicados. Como ejemplo veamos el caso más simple, que corresponde a $s = 1/2$. En este caso podemos tener dos eigenestados diferentes de $\hat{\mathbf{L}}^2$ para j y s dadas, que corresponden, como ya sabemos, a $l = j + 1/2$ y $l = j - 1/2$. Al sustituir estos valores de l y $s = 1/2$ en la fórmula (15.38) se comprueba que ambos conducen a la misma expresión final para el factor de Landé,

$$g = \frac{j+\frac{1}{2}}{l+\frac{1}{2}}. \tag{15.39}$$

Éste es el caso del átomo hidrogenoide que usaremos como ejemplo. Para los estados $s_{1/2}$ (la notación es L_J), de (15.39) se sigue que $g = (1/2 + 1/2)/(0 + 1/2) = 2$; para los estados $p_{1/2}$, $g = 2/3$; para los estados $p_{3/2}$, $g = 4/3$; para los estados $d_{3/2}$, $g = 4/5$; etc. Si denotamos como g_0 el factor de Landé del estado inicial y g el del estado final, las frecuencias de la radiación emitida durante transiciones atómicas resultan

$$\omega = \omega_0 + (g_0 m_j^0 - g m_j)\omega_L, \tag{15.40}$$

en donde ω_0 es la frecuencia de emisión en ausencia del campo magnético, $\omega_L = \mu_0 B/\hbar$ es la frecuencia de Larmor (véase la ecuación (13.86)) y los números cuánticos m_j y m_j^0 están relacionados por las reglas de selección $m_j - m_j^0 = 0, \pm 1$. En la figura 15.3 se muestran algunos resultados para transiciones que corresponden a la serie de Lyman. Está claro que la complejidad del factor de Landé produce multipletes muy variados, cuyo estudio permite obtener información sobre los números cuánticos j y l de los átomos para los estados involucrados en cada transición.

Cuando el espín electrónico se anula, $\hat{\mathbf{S}} = 0$, se tiene que $\mathbf{J} = \hat{\mathbf{L}}$ y el factor de Landé se reduce a la unidad, la ecuación (15.37) se reduce a la ecuación (13.84)

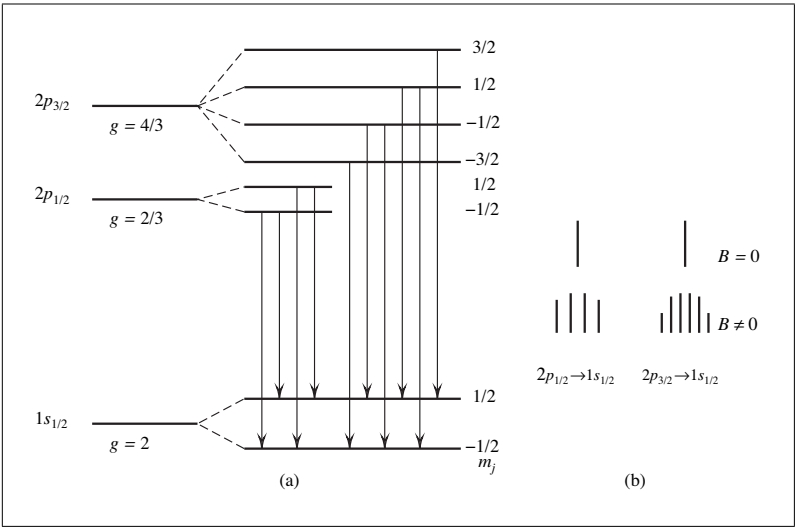

Figura 15.3. *En* (a) *se muestra esquemáticamente la descomposición Zeeman de los niveles más bajos del H; los estados* $2p_{3/2}$ *y* $2p_{1/2}$ *no pertenecen al mismo nivel degenerado debido al acoplamiento espín-órbita, como se muestra en la sección 15.4. En* (b) *se muestran las líneas de las transiciones permitidas (serie de Lyman)* $2p_{1/2} \to 1s_{1/2}$ *y* $2p_{3/2} \to 1s_{1/2}$*. En el primer caso se tienen cuatro líneas y seis en el segundo.*

del efecto Zeeman normal y las líneas espectrales se descomponen en los tripletes predichos por la teoría de Lorentz. En esta forma queda identificado el espín electrónico como la causa que impidió una descripción en términos clásicos del efecto Zeeman para átomos con un número impar de electrones de valencia. En casos como el del átomo de He, en que se tienen dos electrones en la capa externa, el espín es entero y se recupera el efecto Zeeman normal (con la sola sustitución $m \to m_j$). Así, la teoría reproduce detalladamente los resultados experimentales, lo que se considera una comprobación directa de la teoría del espín del electrón.

El problema ha sido resuelto utilizando la ecuación (15.30), cuya derivación (en la sección 12.9) es muy complicada. Con el objeto de adquirir más experiencia con la teoría de Pauli sin tanta complicación, vamos a derivar los resultados anteriores para el caso de espín $1/2$, pero sin recurrir a dicha fórmula. En este caso la ecuación (15.29) es la ecuación de Pauli, donde Ψ es un espinor de dos componentes, y los vectores de estado $|jlsm_j\rangle$ están dados por las expresiones (12.138) a (12.141). A partir de éstas, podemos escribir las funciones de onda angulares como sigue (para el caso $m_j = m + 1/2$; el caso $m_j = m - 1/2$ se trata en forma análoga).

Para $j = l + 1/2$:

$$\psi_{j,l,1/2,m+1/2} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^m |+\rangle + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^{m+1} |-\rangle = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_l^m \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} Y_l^{m+1} \end{pmatrix}. \tag{15.41}$$

Para $j = l - 1/2$:

$$\psi_{j,l,1/2,m+1/2} = -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_l^m|+\rangle + \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_l^{m+1}|-\rangle = \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_l^m \\ \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_l^{m+1} \end{pmatrix}. \tag{15.42}$$

El valor esperado de $\hat{S}_z$ en el estado $j = l + 1/2$ resulta

$$\begin{aligned} \langle l+\tfrac{1}{2}, l, \tfrac{1}{2}, m+\tfrac{1}{2}|\hat{S}_z|l+\tfrac{1}{2}, l, \tfrac{1}{2}, m+\tfrac{1}{2}\rangle &= \frac{\hbar}{2}\int \left(\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_l^{m*}\right. \\ &\quad \left. \times \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_l^{m+1*}\right)\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_l^m \\ \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_l^{m+1} \end{pmatrix} d\Omega \\ &= \frac{\hbar}{2}\int \left[\frac{l+m+1}{2l+1}Y_l^{m*}Y_l^m \right. \\ &\quad \left. - \frac{l-m}{2l+1}Y_l^{m+1*}Y_l^{m+1}\right] d\Omega \\ &= \frac{\hbar}{2}\left(\frac{l+m+1}{2l+1} - \frac{l-m}{2l+1}\right) \\ &= \frac{\hbar}{2}\frac{m+\frac{1}{2}}{l+\frac{1}{2}} = \hbar\frac{m_j}{2l+1} \quad \left(j = l+\tfrac{1}{2}\right). \end{aligned} \tag{15.43}$$

En forma enteramente análoga obtenemos para el estado con $j = l - 1/2$

$$\langle l-\tfrac{1}{2}, l, \tfrac{1}{2}, m+\tfrac{1}{2}|S_z|l-\tfrac{1}{2}, l, \tfrac{1}{2}, m+\tfrac{1}{2}\rangle = -\hbar\frac{m_j}{2l+1}, \quad \left(j = l-\tfrac{1}{2}\right). \tag{15.44}$$

Por lo tanto, el factor de Landé para $s = 1/2$ es

$$g = 1 \pm \frac{1}{2l+1} = \frac{2(l \pm \frac{1}{2}) + 1}{2l+1} = \frac{j+\frac{1}{2}}{l+\frac{1}{2}},$$

lo que coincide precisamente con la ecuación (15.39). Las predicciones hechas con anterioridad para el átomo de hidrógeno pueden considerarse, por lo tanto, consecuencia directa de la ecuación de Pauli, ecuación (15.28). El resto del cálculo es análogo al anterior.

*15.4. Acoplamiento espín-órbita. Estructura fina e hiperfina del espectro del hidrógeno

El espín de los electrones orbitales ejerce una influencia no despreciable en el espectro atómico; cualitativamente, esto lo podemos entender como debido a que el electrón en su movimiento orbital genera un campo magnético, al cual se acopla

el momento magnético intrínseco del electrón. Este fenómeno produce un término adicional de interacción que suele llamarse *interacción espín-órbita*. La manera convincente de mostrar la existencia de este fenómeno de autointeracción consiste en derivar la ecuación de Pauli con correcciones hasta orden $(v/c)^2$ a partir de la ecuación relativista de Dirac, lo que se hace en la sección 22.6. Por el momento, no disponiendo aún de las ecuaciones relativistas, recurriremos una vez más al empleo de la sustitución $\hat{\mathbf{p}}^2 \to (\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})^2$ para incorporar el espacio espinorial en la descripción no relativista. Los resultados serán los correctos, aunque el procedimiento es poco riguroso. El lector que así lo prefiera puede tomar los resultados de interés, ecuaciones (14.51), (14.52) y (14.54), directamente de la sección 22.6.

La observación de partida es que junto con el acoplamiento espín-órbita debemos introducir la corrección relativista a la energía cinética, pues ambos efectos producen correcciones del mismo orden de magnitud. Esta última corrección se calcula desarrollando hasta términos de orden $(v/c)^2$ el radical en la expresión relativista de la energía y sustrayendo la energía propia de la partícula:

$$\hat{H}_1 \equiv \sqrt{m^2c^4 + \hat{\mathbf{p}}^2c^2} - mc^2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \cdots \tag{15.45}$$

Vemos que al hamiltoniano $\hat{H}_0$ no relativista del átomo debemos agregar la corrección $-\mathbf{p}^4/8m^3c^2$ como un primer efecto relativista. Es fácil convencerse de que la masa que entra en esta corrección es la del electrón, no su masa reducida (véase el problema 15.12). Sin embargo, la diferencia es pequeña, por lo que no tendremos el cuidado de distinguir entre estas masas en las correcciones, para mantener más simples las expresiones.

La corrección anterior, puramente relativista, debe ser modificada a su vez para incorporar el espín en la descripción, lo que haremos con la sustitución

$$\hat{\mathbf{p}}^4 \to (\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{p}}^2(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) \to 2m(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})(E-V)(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}). \tag{15.46}$$

Cualquier otro orden de los operadores rompe la hermiticidad del resultado; además, se hizo la sustitución $\hat{\mathbf{p}}^2 \to 2m(E-V)$, para la que se utilizó la ecuación de movimiento no perturbada. Por lo tanto, el hamiltoniano corregido hasta términos $\hat{\mathbf{p}}^4$ en la energía para un electrón con espín $1/2$ lo escribimos en la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{1}{4m^2c^2}(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})(E-V)(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}). \tag{15.47}$$

Es posible dar a esta expresión una forma más conveniente para el cálculo, aunque más complicada en apariencia; para ello transformamos como sigue, usando una vez más la fórmula (15.10),

$$\begin{aligned}(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})(E-V)(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) &= (E-V)(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})^2 + i\hbar(\hat{\sigma}\cdot\nabla V)(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) \\ &= (E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}} - \hbar\hat{\sigma}\cdot(\nabla V)\times\hat{\mathbf{p}}.\end{aligned}$$

Por otra parte, de las reglas usuales de conmutación se sigue que

$$\hat{\mathbf{p}}^2(E-V) = (E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + \hbar^2(\nabla^2 V) + 2i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}},$$

o bien,

$$(E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{p}}^2(E-V) - \hbar^2(\nabla^2 V) - i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}}.$$

Al realizar la semisuma de estas expresiones obtenemos una fórmula más simétrica en la que, a diferencia de las anteriores, sólo aparecen combinaciones hermitianas de operadores:

$$(E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}} = \tfrac{1}{2}\left[(E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + \hat{\mathbf{p}}^2(E-V)\right] - \tfrac{1}{2}\hbar^2(\nabla^2 V).$$

Ahora *interpretamos* el producto simétrico en el paréntesis rectangular como equivalente, al mismo orden de aproximación, a $2\cdot(\hat{\mathbf{p}}^2/2m)\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{p}}^4/m$, es decir, como la forma que corresponde al operador $\hat{\mathbf{p}}^4$ sin tomar en cuenta ya el espín. Con esta identificación (cuya justificación final se basa en los resultados), queda:[11]

$$(E-V)\hat{\mathbf{p}}^2 + i\hbar(\nabla V)\cdot\hat{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^4}{2m} - \tfrac{1}{2}\hbar^2(\nabla^2 V). \tag{15.48}$$

Al sustituir obtenemos

$$(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}})(E-\hat{V})(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{2m} - \tfrac{1}{2}\hbar^2(\nabla^2\hat{V}) - \hbar\hat{\sigma}\cdot\left(\nabla\hat{V}\right)\times\hat{\mathbf{p}} \tag{15.49}$$

y, por lo tanto, el hamiltoniano corregido es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla^2\hat{V}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\hat{\sigma}\cdot\left(\nabla\hat{V}\right)\times\hat{\mathbf{p}}. \tag{15.50}$$

Éste es el resultado que se deriva con detalle en el capítulo 22 a partir de la ecuación de Dirac (véase la ecuación (22.84)). Observamos la aparición de tres diferentes correcciones al hamiltoniano. La primera,

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2}, \tag{15.51}$$

es la corrección puramente relativista a la energía cinética, sin tomar en cuenta su espín, ecuación (15.45). La segunda, llamada *término de Darwin,*

$$\hat{H}_2 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2\hat{V}, \tag{15.52}$$

puede interpretarse como una modificación de la energía del electrón debida a un movimiento aleatorio alrededor de su trayectoria media con desviación cuadrática media del orden de la longitud de onda de Compton $\lambda_C = \hbar/mc$, es decir,

$$\overline{(\delta\mathbf{r})^2} \sim \lambda_C^2 = \frac{\hbar^2}{m^2c^2}. \tag{15.53}$$

Esto puede verse como sigue. Si la posición instantánea de la partícula es $\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}$, en donde $\delta\mathbf{r}$ es la desviación de la trayectoria media debida al movimiento aleatorio, el potencial efectivo (promediado sobre las fluctuaciones) podemos escribirlo como

$$\overline{V} = \overline{V(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r})} = V(\mathbf{r}) + \overline{\delta x_i}\partial_i V + \tfrac{1}{2}\overline{\delta x_i\delta x_j}\partial_i\partial_j V + \cdots = V(\mathbf{r}) + \tfrac{1}{6}\overline{(\delta\mathbf{r})^2}\nabla^2 V + \cdots,$$

[11] Esta simetrización, aunque arbitraria, es la que asegura que cada una de las tres contribuciones que se agregan a $\hat{H}_0$ en (15.50) esté dada por un operador hermitiano.

en donde se ha tomado en cuenta que $\overline{\delta\mathbf{r}} = 0$ y se ha supuesto que $\overline{\delta x_i \delta x_j} = \frac{1}{3}\overline{(\delta\mathbf{r})^2}\delta_{ij}$ por isotropía. Al sustituir en esta expresión el valor de $\overline{(\delta\mathbf{r})^2}$ dado por la ecuación (15.53), se recupera $\hat{H}_2$ (con el factor $1/8$ sustituido por $1/6$). En la literatura suele hacerse referencia a estas fluctuaciones aleatorias con el término alemán *zitterbewegung,* especialmente cuando se les estudia en conexión con la ecuación de Dirac, teoría que las predice. A estos temas retornaremos en las secciones 22.2 y 22.6.

La tercera corrección es

$$\hat{H}_3 = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\hat{\sigma}\cdot(\nabla V)\times\hat{\mathbf{p}}. \tag{15.54}$$

Como, por hipótesis, el potencial es central, $V = V(r)$, se tiene que

$$\nabla V = \hat{\mathbf{a}}_r\frac{dV}{dr} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r}\frac{dV}{dr}, \tag{15.55}$$

y $\hat{H}_3$ puede reescribirse en la forma

$$\hat{H}_3 = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\hat{\sigma}\cdot(\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}) = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\hat{\mathbf{S}}\cdot\hat{\mathbf{L}}. \tag{15.56}$$

Este resultado nos permite identificar $\hat{H}_3$ como el hamiltoniano de la interacción espín-órbita mencionado en la introducción a esta sección. La deducción anterior muestra que la interacción espín-órbita es un efecto relativista para partículas con espín.

Obtenido el hamiltoniano, la tarea es calcular las correcciones a los niveles de energía. Para manejar el problema perturbado de la manera más simple posible es conveniente determinar cuál es la base más apropiada para el problema, lo que hacemos a continuación. En primer lugar, observamos que el operador $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ conmuta con cada una de las componentes $\hat{J}_i$, aunque no conmuta por separado con $\hat{L}_i$ o $\hat{S}_i$ (véase el problema 15.1):

$$[\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \hat{J}_i] = 0. \tag{15.57}$$

Por otra parte, $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ también conmuta con los operadores $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$ (véase el problema 15.1). Como $\hat{H}_0$, $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_2$ tienen simetría esférica, resulta que los tres operadores $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$, así como $\hat{J}_i$, conmutan con el hamiltoniano total $\hat{H}$,

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_i] = 0. \tag{15.58}$$

De estas observaciones concluimos que existen eigenestados comunes de $\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2$ y una de las proyecciones cartesianas de $\hat{\mathbf{J}}$; tomando ésta como $\hat{J}_z$,[12] tendremos que el estado del sistema podemos escogerlo como el ket $|njlsm_j\rangle$. Como el acoplamiento espín-órbita mezcla estados de la misma m_j, aunque diferentes m_l y m_s, el operador $\hat{H}_3$ es diagonal en esta base. Para determinar sus eigenvalores elevamos al cuadrado la expresión $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ y despejamos, para obtener

$$\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}[\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2],$$

[12] Alternativamente podemos decir que estos cinco operadores constituyen un conjunto maximal de operadores conmutativos para el problema.

de donde se sigue que en la base usada se cumple que

$$\langle \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right] \equiv \tfrac{1}{2}\hbar^2 q, \tag{15.59}$$

donde pusimos

$$q = j(j+1) - l(l+1) - s(s+1). \tag{15.60}$$

Por lo tanto, restringiéndonos al subespacio con números cuánticos j, l, s, $\hat{H}_3$ puede escribirse en la forma

$$\hat{H}_3 = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} q \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right). \tag{15.61}$$

Como ejemplo simple aplicaremos esta expresión a los elementos del primer grupo de la tabla periódica (los metales alcalinos usados en los experimentos de Stern-Gerlach), que tienen un sólo electrón externo y, por lo tanto, $s = 1/2$. En este caso, los estados p pueden tener $j = 1/2$ o $j = 3/2$ y la ecuación (15.60) da $q = (1/2 \cdot 3/2) - 2 - 3/4 = -2$ en el primer caso y $q = (3/2 \cdot 5/2) - 2 - 3/4 = 1$ en el segundo. Al sustituir en la expresión $\delta E = \langle H_3 \rangle$ obtenida de la teoría de perturbaciones, queda

$$\delta E = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \times \begin{cases} -2 & \text{para } p_{1/2}, \\ +1 & \text{para } p_{3/2}. \end{cases}$$

Normalmente, el valor esperado $\langle V'/r \rangle$ es negativo, por lo que el estado $p_{3/2}$ queda arriba del estado $p_{1/2}$ (véase la figura 15.4). Las transiciones de estos niveles al nivel base $s_{1/2}$ producen un doblete característico de estos elementos. Por ejemplo, en el caso ilustrado del Na se producen las líneas D (amarillas) con longitudes de onda 5 890 y 5 896 Å, respectivamente. El análisis de tales dobletes permite estudiar experimentalmente el acoplamiento espín-órbita con resultados muy satisfactorios.

Aplicaremos ahora la teoría anterior al átomo de H, tratando las tres correcciones $\hat{H}_i$ como perturbaciones. Considerando los estados hidrogenoides como $|n\rangle \equiv |njl\tfrac{1}{2}m_j\rangle$ y usando la aproximación

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \simeq 2m(E_n - V),$$

escribimos la corrección relativista en la forma:

$$\delta E_1 \equiv \langle n|\hat{H}_1|n\rangle = -\frac{1}{2mc^2} \langle n| \left(E_n + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 |n\rangle. \tag{15.62}$$

Tomando en cuenta que para un átomo hidrogenoide (*cf.* el problema 13.13):

$$\langle n|\frac{1}{r}|n\rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \tag{15.63}$$

y

$$\langle n|\frac{1}{r^2}|n\rangle = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}, \tag{15.64}$$

y escribiendo la energía del estado n hidrogenoide, ecuación (13.51), en la forma

$$E_n = -\frac{Z^2 me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{mc^2 Z^2 \alpha^2}{2n^2}, \tag{15.65}$$

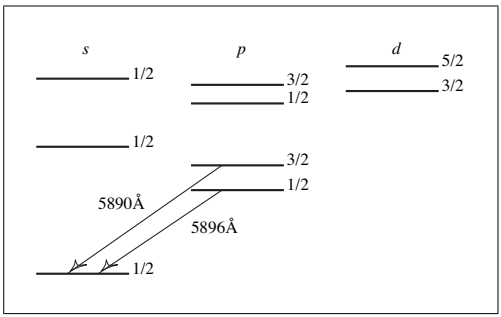

Figura 15.4. *Espectro típico de un metal alcalino (Na). Se muestra la transición que produce el doblete D característico de este elemento. Los niveles con $l \neq 0$ se han desdoblado debido al acoplamiento espín-órbita.*

en donde α es la constante de estructura fina,

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137}, \tag{15.66}$$

obtenemos

$$\delta E_1 = E_n \frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \tfrac{3}{4}\right). \tag{15.67}$$

(se utilizó aquí la relación $a_0 \equiv \hbar^2/me^2 = \hbar/\alpha mc$).

Para el potencial coulombiano el término de Darwin se reduce a

$$\hat{H}_2 = -\frac{Ze^2\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2\frac{1}{r} = \frac{\pi Z\hbar^2e^2}{2m^2c^2}\delta(\mathbf{r}) \tag{15.68}$$

(se usó la ecuación (4.60) para el laplaciano de $1/r$); por lo tanto, la corrección a la energía asociada a este término es

$$\delta E_2 \equiv \langle n|\hat{H}_2|n\rangle = \frac{\pi Z\hbar^2e^2}{2m^2c^2}|\psi_{nl}(0)|^2. \tag{15.69}$$

En el origen las funciones de onda hidrogenoides tienen la forma $\psi \approx r^l$ (véase la ecuación (13.53)) y se anulan, salvo las de los estados s, por lo que $\hat{H}_2$ contribuye sólo para estos estados, con

$$|\psi_{nl}(0)|^2 = R_{nl}^2(0)|Y_0^0|^2 = \frac{1}{4\pi}\frac{4}{n^3}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\delta_{l0}.$$

Al sustituir en (15.69) se obtiene

$$\delta E_2 = -E_n\frac{Z^2\alpha^2}{n}\delta_{l0}. \tag{15.70}$$

Para calcular los efectos del acoplamiento espín-órbita utilizamos la expresión (15.61), de la que se sigue que para el potencial coulombiano

$$\delta E_3 \equiv \langle n|\hat{H}_3|n\rangle = \frac{Z\hbar^2e^2q}{4m^2c^2}\langle n|\frac{1}{r^3}|n\rangle. \tag{15.71}$$

Utilizando ahora la fórmula (*cf.* el problema 13.13):

$$\langle n|\frac{1}{r^3}|n\rangle = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3\frac{1}{n^3l(l+1)(l+\frac{1}{2})}, \tag{15.72}$$

obtenemos después de transformaciones sencillas

$$\delta E_3 = -E_n \frac{Z^2\alpha^2 q}{2nl(l+1)(l+\frac{1}{2})}. \tag{15.73}$$

Este resultado queda indeterminado para $l = 0$, pues en esta situación resulta $q = 0$. El tratamiento relativista muestra que el valor de esta corrección es nulo en este caso, ya que el numerador sigue siendo cero (proporcional a q), pero el valor esperado de r^{-3} es finito en los cálculos relativistas. La forma más simple de introducir este resultado relativista es considerar que $\lim(q/l)$ vale 1 cuando $l = 0$ y sustraer el valor de la contribución agregada para $l = 0$; esto equivale a sustituir la expresión (15.73) por la siguiente,

$$\delta E_3 = -E_n \frac{Z^2\alpha^2 q(1-\delta_{l0})}{2nl(l+1)(l+\frac{1}{2})}. \tag{15.74}$$

Al sumar las tres correcciones a la energía se obtiene que los dos términos proporcionales a δ_{l0} se cancelan mutuamente y queda

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 + \delta E_3 = \frac{Z^2\alpha^2 E_n}{n}\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]. \tag{15.75}$$

Por lo tanto, la energía del estado nj del átomo hidrogenoide se expresa, tomando en cuenta las correcciones espín-órbita y relativistas, en la forma

$$E_n^{(1)} = E_n\left[1 + \alpha^2\frac{Z^2}{n}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right)\right]. \tag{15.76}$$

El resultado muestra que la *estructura fina* (proporcional a α^2) del átomo H rompe la degeneración respecto de j, pero aún subsiste la degeneración respecto de l, por lo que los niveles de energía corregidos poseen una degeneración de orden $2j + 1$.[13] En la figura 15.5 se muestra esquemáticamente este hecho. Así, por ejemplo, los estados $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ son degenerados según esta teoría, resultado que se preserva aun en la teoría de Dirac, que es más exacta que la presente.

En general, las predicciones de las fórmulas recién derivadas coinciden excelentemente con los datos experimentales sobre el espectro fino. Sin embargo, con el refinamiento de las técnicas experimentales aparecieron discrepancias a menor escala. En particular, Lamb y Retherford[14] observaron en 1947 una pequeña separación entre los niveles $2s_{1/2}$ y $2p_{1/2}$ del átomo de H, que equivale aproximadamente a la décima parte de la separación entre los niveles $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, como se muestra en la figura 15.5*c*. Este *corrimiento de Lamb* puede explicarse como debido esencialmente a los efectos radiativos del electrón, no tomados en cuenta ni en la teoría anterior ni en la de Dirac, pero sí en la electrodinámica cuántica, teoría que da cuenta cabal de ellos.[15]

[13] De aquí se derivó el nombre de α como constante de estructura fina.

[14] W. E. Lamb y R. C. Retherford, *Phys. Rev.* **72** (1947) 241. Este artículo se encuentra reproducido en el libro editado por J. Schwinger, *Selected Papers on Quantum Electrodynamics* (Dover, 1958).

[15] Un tratamiento muy didáctico de las correcciones radiativas que contemplan los coeficientes *A* de Einstein, puede verse en J. Dalibard, J. Dupont-Roc y C. Cohen-Tannoudji, *J. de Physique* **43** (1982) 1657.

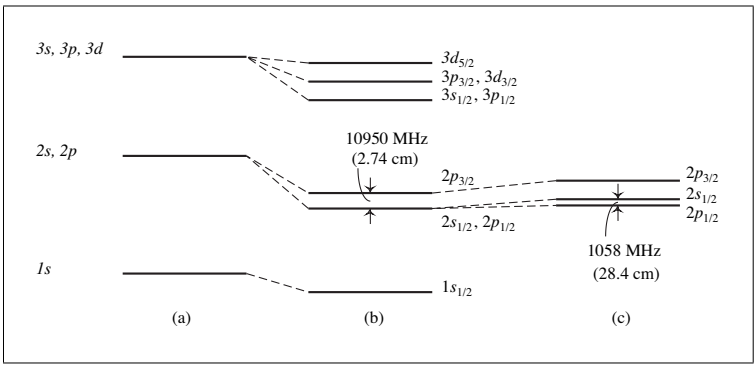

Figura 15.5. *Niveles de energía del átomo de H para los estados con* $n = 1, 2, 3$. *En* (a) *se muestran los niveles predichos por la teoría de Schrödinger, totalmente degenerados respecto de* l. *En* (b) *se muestra el efecto de las correcciones relativistas y espín-órbita y en* (c) *se compara con el experimento y se muestra el efecto Lamb.*

15.4.1. Estructura hiperfina del espectro del H

Existen correcciones al espectro atómico aún más finas que las que acabamos de determinar, las llamadas *hiperfinas,* debidas a causas diversas. A continuación nos ocuparemos de una de las más importantes, que analizaremos sólo para el caso del H, relacionada con la estructura del núcleo. En primera instancia, podríamos pensar en los efectos sobre los niveles atómicos de energía ocasionados por el tamaño finito del núcleo, el que en la región nuclear modifica al potencial coulombiano; sin embargo, un estudio del problema demuestra (*cf.* el problema 15.13) que esta corrección, incluso para los estados s, es a lo sumo del orden de 0.1 % del efecto Lamb, por lo que resulta despreciable. El efecto nuclear importante (además de la corrección a la masa ya hecha) proviene del momento magnético asociado al espín del protón nuclear, que genera un campo magnético al que se acopla el momento magnético del electrón, como veremos a continuación. La relación giromagnética del protón es muy alta, $g_p = 2 \times 2.7928$; esto se debe a que el protón posee, además de su momento magnético normal de un magnetón nuclear $\mu_{_N} = \hbar e_0/2Mc$ (M es la masa de un nucleón), un momento magnético anómalo de magnitud comparable, igual a 1.7928 magnetones nucleares (Bloch y Álvarez, 1940, etc.). Podemos escribir el momento magnético del núcleo del H como

$$\hat{\mu}_p = \mu_p \hat{\sigma}_p, \tag{15.77}$$

en donde $\hat{\sigma}_p$ son las matrices de Pauli del espín nuclear y

$$\mu_p = g_p \mu_{_N}, \qquad \mu_{_N} = \frac{\hbar e_0}{2Mc}. \tag{15.78}$$

El campo magnético generado por el momento magnético nuclear es

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{A} = \nabla \times \frac{\hat{\mu}_p}{r},$$

y el hamiltoniano de interacción entre el momento magnético nuclear y el electrónico resulta

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\mu}_e \cdot \mathbf{B} = \mu_0 \mu_p \hat{\sigma} \cdot \nabla \times \left(\nabla \times \frac{\hat{\sigma}_p}{r} \right) = \mu_0 \mu_p \left[(\hat{\sigma} \cdot \nabla)(\hat{\sigma}_p \cdot \nabla) \frac{1}{r} - (\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p) \nabla^2 \frac{1}{r} \right]. \tag{15.79}$$

En adelante prestaremos atención sólo a estados s; la simetría esférica de estos estados nos permite escribir

$$(\hat{\sigma} \cdot \nabla)(\hat{\sigma}_p \cdot \nabla) \frac{1}{r} = \tfrac{1}{3} (\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p) \nabla^2 \frac{1}{r}.$$

Por lo tanto, haciendo uso nuevamente de la ecuación (4.60), obtenemos que

$$\hat{\mathcal{H}} = \tfrac{8}{3} \pi \mu_0 \mu_p (\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p) \delta(\mathbf{r}). \tag{15.80}$$

Como $l = 0$, el momento angular total del *átomo* $\hat{\mathbf{J}}$ coincide con el espín, $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_e + \hat{\mathbf{S}}_p$, el cual puede tomar los valores 0 y 1. Tomando en cuenta que el cuadrado de cada matriz de Pauli es 1 (y por lo tanto $\hat{\sigma}^2 = \hat{\sigma}_p^2 = 3$), a partir del cuadrado de la expresión $\hat{\mathbf{S}} = \hbar(\hat{\sigma}/2 + \hat{\sigma}_p)$ podemos escribir, con S en unidades de $\hbar$,

$$S(S+1) = \tfrac{1}{4} (\hat{\sigma}^2 + \hat{\sigma}_p^2 + 2 \hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p),$$

para obtener

$$\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p = 2S(S+1) - 3; \tag{15.81}$$

este resultado da para $S = 0$, $\hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p = -3$, y para $S = 1, \hat{\sigma} \cdot \hat{\sigma}_p = 1$. Al sustituir en la expresión para el hamiltoniano de interacción, queda finalmente

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{8\pi}{3} \mu_0 \mu_p [2S(S+1) - 3] \delta(\mathbf{r}). \tag{15.82}$$

El cálculo de la corrección debida a este término es análogo al del término de Darwin, ecuación (15.68), y da a primer orden de la teoría de perturbaciones para los estados s:

$$\delta E_{\text{hf}} \equiv \langle n | \hat{\mathcal{H}} | n \rangle = \frac{8 \mu_0 \mu_p}{3 a_0 n^3} [2S(S+1) - 3]; \quad (l = 0) \tag{15.83}$$

o bien, sustituyendo los valores de los momentos magnéticos:

$$\delta E_{\text{hf}} = (-E_n) \frac{4 g_p}{3n} \alpha^2 \left(\frac{m}{M} \right) [2S(S+1) - 3]. \tag{15.84}$$

Al comparar con (15.75) vemos que la corrección debida al momento magnético del protón es del orden de $m/M \sim 10^{-3}$ veces la debida a efectos finos (relativistas y espinoriales) y es menor aún que el efecto Lamb (como 20 %); se trata por lo tanto de una corrección hiperfina al espectro atómico.

Al aplicar la ecuación (15.84) para calcular el corrimiento del nivel $1s_{1/2}$ del estado $S = 1$ respecto del estado base $S = 0$ utilizando los valores $g_e = 2$ y $g_p = 5.5856$, se encuentra una pequeña discordancia entre el resultado teórico y el

experimental. Para recuperar la consistencia con el experimento se requiere sustituir el valor μ_0 del momento magnético del electrón por

$$\mu_0^{\text{teór}} = 1.00116\mu_0. \tag{15.85}$$

Sin embargo, esto no debe interpretarse como una dificultad, sino todo lo contrario. En efecto, al tomar en cuenta la reacción de radiación del electrón, es decir, el hecho de que el electrón reacciona con su propio campo —lo que permite explicar el efecto Lamb como se dijo antes—, se encuentra que esta fuerza también produce un incremento del momento magnético del electrón, dando lugar a la aparición de un momento magnético anómalo que se suma al normal. Cálculos realizados por J. Schwinger en 1948, en el contexto de la electrodinámica cuántica, predicen para el momento magnético del electrón el valor

$$\mu_0^{\text{teór}} = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi}\right)\mu_0. \tag{15.86}$$

Como $\alpha/2\pi = 0.00116$, la coincidencia con el resultado experimental es excelente.

Las transiciones en átomos de H entre el estado levemente excitado $1s_{1/2}$ con $S = 1$ y el estado base $1s_{1/2}$ con $S = 0$ producen emisión de fotones de frecuencia (véase la ecuación (15.84)):

$$\omega = \frac{16g_p}{3\hbar}E_1\frac{m}{M}\alpha^2.$$

El cálculo numérico da $\omega \sim 1\,420$ MHz, es decir, del orden del corrimiento de Lamb. Esta radiación, cuya longitud de onda es de 21.4 cm, ha desempeñado un papel importante en el estudio de la distribución del H en el espacio intergaláctico. La razón de ello es que no se produce el estado con $S = 1$ por transiciones electromagnéticas (la transición $S = 0$ a $S = 1$ corresponde a $\Delta l = 0$, contrario a la regla de selección $\Delta l = 1$), sino por colisiones; por lo tanto, el estudio astronómico de la radiación de 21 cm producida al desexcitarse este estado del H permite conocer la densidad y la temperatura media de las nubes de H en el espacio interestelar.

*15.5. Localidad, teorema de Bell y decoherencia en mecánica cuántica

En mecánica cuántica, el tema de la localidad tiene un carácter general y no está conceptualmente vinculado al espín de las partículas, independientemente del hecho de que suelan usarse correlaciones de espín para poner en evidencia las propiedades no locales de la descripción cuántica. Esta observación viene al caso porque incluimos esta sección en el capítulo dedicado a estudiar efectos del espín, lo que debe tomarse como meramente incidental. Dicho esto, entramos al tema recordando que en varias oportunidades hemos observado que la descripción cuántica implica en ocasiones efectos que quedan descritos en términos no locales. Para fijar ideas recurriremos a un ejemplo simple, de naturaleza similar al observado en el capítulo 6 relacionado con la reflexión de partículas por una barrera de potencial. Consideremos una fuente capaz de producir un sistema formado por dos haces colimados y monoenergéticos de partículas iguales, que supondremos que son bosones, con momento relativo $p = \hbar k = \hbar\,(k_1 - k_2)$ y momento total

$P = \hbar K = \hbar\,(k_1 + k_2)$. Las partículas se mueven a lo largo de un cierto eje, que llamaremos Ox. La función de onda del sistema, una vez alcanzada la situación estacionaria y adecuadamente simetrizada, es:[16]

$$\psi(x_1, x_2) = \tfrac{1}{\sqrt{2}} e^{iKX} \left(e^{i(k_1-k_2)x/2} + e^{-i(k_1-k_2)x/2}\right) = \sqrt{2} e^{iKX} \cos \tfrac{1}{2} kx, \qquad (15.87a)$$

donde $X = (x_1 + x_2)/2$, $x = x_1 - x_2$ son las coordenadas del CM y relativa. La densidad espacial de partículas predicha por esta expresión es

$$\rho\,(x_1, x_2) = |\psi(x_1, x_2)|^2 = 2\cos^2 \tfrac{1}{2} kx = 2\,[1 + \cos k\,(x_1 - x_2)]\,. \qquad (15.87b)$$

Si se detectasen las partículas que alcanzan dos puntos distantes x_1 y x_2, se encontrarían correlacionadas, pese a la inexistencia de cualquier interacción *explícita* entre ellas. Por ejemplo, si medimos la densidad en $x_1 = 0$, encontraremos que su valor oscila periódicamente entre 0 y 2 como $\cos kx_2$ conforme desplazamos el punto x_2 en que se realiza la segunda detección. Según la hipótesis (común entre muchos físicos) de que la descripción cuántica es completa, esta correlación resulta simplemente ininteligible, como si fuera resultado de una fantasmal acción a distancia.[17] Una explicación plausible de esta correlación sería que durante la preparación del sistema, parejas de partículas quedaron apropiadamente correlacionadas por la acción de algunas variables que permanecen ocultas para la descripción actual, de tal manera que lo único que hace la observación es mostrarnos la correlación previamente *determinada* por tales variables. El precio que se paga por una explicación de esta naturaleza es el reconocimiento de la existencia de tales variables ocultas, y la consecuente incompletez de la descripción cuántica actual. El teorema de Bell que se analizará más adelante está directamente conectado con tales variables y algunas de sus propiedades.

Los estados entrelazados[18] entre partículas son característicamente responsables de la aparición de descripciones no locales, y de otras de las sorprendentes peculiaridades de la descripción cuántica. Sin embargo es muy importante señalar que son precisamente estas características sorprendentes de los estados entrelazados las que se están usando o se propone usar en problemas como la criptografía cuántica, la computación cuántica, la teleportación, la interferometría de neutrones, etc., temas éstos y otros que constituyen un amplísimo y promisorio campo de investigación muy activo en la actualidad.[19] Por ambos motivos es conveniente iniciar la revisión de estos temas con un análisis introductorio sobre los estados entrelazados. En el capítulo 12 encontramos los primeros ejemplos de estados entrelazados al construir los estados de proyección de espín nula sobre el eje Oz, a partir de dos espines $1/2$, dados por las ecuaciones (12.130) y (12.133),

[16] En el capítulo 16 se estudia la necesidad de simetrizar o antisimetrizar la función de onda que describe un sistema de partículas iguales.

[17] El término *fantasmal* (*spooky* en inglés) fue utilizado por Einstein precisamente para calificar este tipo de acciones, y suele utilizarse en contextos como el presente.

[18] En inglés se les llama *entangled states*. También se emplean en español los términos *estados enredados* o *enlazados*.

[19] Todos estos y otros temas de actualidad, incluyendo las desigualdades de Bell, se estudian con detalle en el libro *Advances in Quantum Phenomena,* editado por E. G. Beltrametti y J.-M. Lévy-Leblond (Plenum Press, Nueva York, 1994).

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle\,|-\rangle - |-\rangle\,|+\rangle\Big), \tag{15.88a}$$

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|+\rangle\,|-\rangle + |-\rangle\,|+\rangle\Big). \tag{15.88b}$$

Estados como éstos, particularmente el singulete de espín 0 dado por (15.88a), han sido muy utilizados para exhibir las peculiaridades cuánticas a partir de su uso por Einstein, Podolski y Rosen en el famoso trabajo EPR (por las siglas de sus autores) y por Schrödinger, en la serie en que inventó el famoso gato que lleva su nombre (ambos durante 1935). Para familiarizarnos con algunas de estas peculiaridades de los estados entrelazados revisaremos brevemente la paradoja del gato de Schrödinger.

Los estados entrelazados descritos por las ecuaciones anteriores son bastante particulares. Una forma más general y frecuente en la teoría de la medición, la teoría de la decoherencia, etc, se da entre dos subsistemas que forman un sistema, cuando a cada estado $u_A(x)$ de uno de los subsistemas corresponde un estado $\varphi_B(y)$ del otro, y cualquiera de los diferentes estados puede realizarse, de tal manera que la función de onda del sistema completo es de la forma

$$\Psi(x,y) = \sum_{A,B} C_{AB} u_A(x)\varphi_B(y). \tag{15.89}$$

Así, podemos definir en general los estados entrelazados como los estados de un sistema compuesto en los que *no* es posible asignar un (único) vector de estado a los *subsistemas* que lo constituyen. Alternativamente, podemos decir que se trata de estados no factorizables.[20]

15.5.1. Paradoja del gato de Schrödinger

En un intento de mostrar la naturaleza paradójica de las funciones de onda entrelazadas, Schrödinger llevó la descripción cuántica a sus extremos, aplicándola a un sistema macroscópico, para el que, según él, se hace evidentemente inaceptable y paradójica. Schrödinger concluye que en los estados entrelazados es donde encontramos la separación definitiva entre el mundo clásico y el cuántico, y que es en ellos donde se generan los problemas conceptuales más profundos de la física, por lo que debe estudiárseles exhaustivamente para desentrañar sus misterios. A pesar de estas advertencias, la interpretación oficial (dominante) es que el mundo cuántico *es* paradójico.

El sistema analizado por Schrödinger consta de un núcleo radiactivo y un gato, encerrados dentro de una caja. La caja contiene un detector que dispara un mecanismo capaz de envenenar al gato en caso de que el núcleo decaiga. Tanto el núcleo como el gato pueden encontrarse así en dos estados, que son: *a)* para el núcleo, ν_0 si no ha decaído, y ν_1 si ya lo ha hecho; *b)* para el gato, γ_V si está vivo y γ_M si ha muerto. La función de onda que describe el sistema aislado (si no tomamos en cuenta la normalización) es

$$\Psi = \nu_0\gamma_V + \nu_1\gamma_M. \tag{15.90}$$

[20] Algunas propiedades adicionales de los estados entrelazados se estudian en el capítulo 16. Ahí se hace ver el carácter fundamental que estos estados adquieren en la física atómica.

Éste es un estado entrelazado del gato y el núcleo atómico. Si en vez del gato se estuviera hablando de otro sistema atómico (que se excita o no debido al decaimiento del núcleo, por ejemplo), la descripción sería enteramente usual y se le aceptaría como correcta. Pero la intervención del gato, que se encuentra en una superposición de gato vivo y gato muerto, revela la naturaleza paradójica de la descripción suministrada por un estado entrelazado. La paradoja se agudiza al considerar una "medición", es decir, al observar el interior de la caja, pues sabemos por experiencia que habremos de encontrar un gato vivo o muerto, pero *nunca* la superposición (15.90). Esto obliga a introducir el postulado de *colapso* o *reducción de la función de onda,* según el cual Ψ se reduce por el acto de observación de $\nu_0\gamma_V$ si el núcleo aún no ha decaído (y el gato aparece vivo) o de $\nu_1\gamma_M$ si el núcleo decayó y encontramos al gato muerto. Generar de una manera natural este colapso ha sido tema central de la teoría cuántica de la medición. Sin embargo, desde la perspectiva de ensemble en que nos hemos colocado, no hay colapso físico alguno; lo que ocurre simplemente es que la observación nos da una nueva información, la cual usamos para construir una *nueva* descripción, consistente con ella: el gato está vivo o muerto. Esto sucede con cualquier descripción estadística como consecuencia de utilizar la nueva información. En otras palabras, una descripción estadística no es nunca completa ni agota las posibilidades, de tal manera que el incremento de información permite mejorar la descripción.

Es importante observar que la función de onda Ψ describe un estado puro y no una mezcla;[21] esta última representaría una situación estadística perfectamente normal y convencional, consistente en que en una fracción de los casos (la mitad de ellos en el caso simétrico) el gato está vivo y en el resto ha actuado ya el dispositivo.

15.5.2. Los teoremas EPR y de Bell

Consideremos una partícula de espín cero, en reposo, que espontáneamente se desintegra en dos partículas de espín $1/2$, las cuales son emitidas en direcciones opuestas sobre el eje Ox. La función de onda que describe el estado de espín del sistema está dada por la ecuación (15.88a), es decir, es un escalar de espín 0. Como sabemos, esta función de onda no contiene ninguna dirección privilegiada; es totalmente isotrópica. Consideraremos por el momento este sistema desde la perspectiva adoptada en el trabajo EPR. Para ello esperamos que las partículas estén muy alejadas, de tal manera que no pueda darse ninguna interacción entre ellas; medimos entonces el espín de la partícula 2, sobre la dirección (arbitraria) Oz; supongamos que el resultado es $+1/2$. Esto nos dice que si se midiera la proyección sobre el eje Oz del espín de la partícula 1 (sobre la que no hemos hecho *ninguna* medición) resultaría $-1/2$. Para EPR este resultado, obtenido con probabilidad 1 y sin perturbar la partícula 1, significa que esta partícula *posee* (en algún sentido apropiado) espín $-1/2$ sobre el eje Oz. Es importante observar que el estado de espín de la partícula 1, pese a que esta partícula no es tocada, cambia con la supuesta medición, pasando de la indefinición total que le asigna la función de onda (15.88a) a la definición precisa que significa tener el valor $-1/2$. Esto es enteramente equivalente a lo que sucedió con el gato de Schrödinger, pero ahora referido a sistemas, los

[21] Las mezclas cuánticas y la definición de estado puro se estudian en el capítulo 21.

dos, microscópicos. Estamos en presencia de un microgato de Schrödinger, con la fantasmal acción a distancia implícita.

Ahora decidimos que en vez de medir el espín de 2 sobre el eje Oz, lo mediremos sobre el eje Ox. Supongamos que obtenemos de nueva cuenta $+1/2$. Esto significa que ahora le asignamos espín $-1/2$ sobre el eje Ox a la partícula 1. y esta asignación es tan legítima como lo fue la anterior, por lo que decimos que la partícula 1 *tiene* proyección de espín sobre el eje Ox de valor $-1/2$. Este procedimiento imaginario, potencialmente posible, nos lleva a concluir que el espín de la partícula 1 *tiene* valor bien definido simultáneamente sobre las direcciones Ox y Oz. Pero en la mecánica cuántica estos valores no pueden coexistir, pues los operadores σ_x y σ_z no conmutan y no existen estados propios simultáneos de ellos. La conclusión que EPR extraen de su análisis es que no todas las propiedades objetivas de los sistemas cuánticos están contenidas en la descripción que ofrece la función de onda, por lo que debe concluirse que la teoría es incompleta. La afirmación de la incompletez de la mecánica cuántica constituye el *teorema EPR* . En la actualidad el mismo experimento pensado y un análisis similar suelen utilizarse para demostrar, no la incompletez de la mecánica cuántica, sino que las variables dinámicas no poseen valores preexistentes a la medición, dentro del espíritu del teorema de Kochen y Specker que se menciona más adelante.

Treinta años después de la paradoja EPR, el físico inglés John Bell utilizó el mismo experimento pensado para establecer su teorema, que se ha convertido en uno de los centros de atracción del trabajo teórico y experimental sobre los fundamentos de la teoría cuántica durante las últimas décadas. El teorema de Bell es un intento de establecer un resultado que permita poner a prueba la hipótesis de la posibilidad de completar la descripción cuántica introduciendo variables ocultas. La introducción de tales variables tiene como objetivo central recuperar el determinismo en la descripción completada. Por ejemplo, si al medir el momento de una partícula en dos experimentos equivalentes se obtiene p_1 en un caso y p_2 en el otro, se supone que ello se debe a que las variables que determinan el valor preciso de p en el experimento, ocultas para la presente teoría cuántica, tuvieron un valor λ_1 en el primer caso y otro diferente λ_2 en el segundo. Si tuviéramos acceso a las variables λ (con lo que dejarían de ser ocultas y pertenecerían a una teoría más detallada que la mecánica cuántica actual), estaríamos en condiciones de predecir o conocer precisamente el valor de p en cada caso. En el curso de los años se establecieron varios teoremas tendientes a demostrar que la mecánica cuántica no puede completarse apropiadamente sin que se alteren sus resultados (los cuales se consideran suficientemente comprobados como para que pueda dudarse de ellos). Los más conocidos de estos teoremas —el de von Neumann (1932), el de Gleason (1957) y el de Kochen y Specker (1967)— fueron superados en popularidad (debido a su eficiencia) por el teorema de Bell (1964), que establece la incompatibilidad entre la mecánica cuántica y la clase de teorías de variables ocultas locales.[22]

[22] El teorema de von Neumann establece directamente la imposibilidad de construir una teoría libre del indeterminismo que no conduzca a contradicciones con la mecánica cuántica; sin embargo, se ha encontrado que su derivación es demasiado restrictiva, lo que prácticamente cancela su interés. El teorema de Gleason establece esencialmente que si el espacio de Hilbert tiene dimensión mayor que 2, el formalismo cuántico es incompatible con la existencia de variables ocultas libres de dispersión *no contextuales*. El teorema de Kochen y Specker establece la incompatibilidad (para espacios de dimensionalidad >2) entre el formalismo cuántico y la clase de modelos de variables

Los postulados con que se establecen las llamadas *desigualdades de Bell* son pocos y muy generales:

1. *Postulado de realismo determinista* (existencia de las variables ocultas). El resultado de una medición está determinado causalmente por un conjunto de variables aleatorias suplementarias que, adicionadas a la función de onda, especifican de manera completa el estado de cada ente cuántico.
   Nótese la generalidad de la hipótesis. No se especifica si las variables ocultas tienen o no sentido ontológico, es decir, si los valores de las variables dinámicas son o no preexistentes a la medición. Tampoco si tales variables son o no contextuales, locales o no locales, etcétera.
2. *Postulado de localidad* (o de *separabilidad*). Una vez preparado el sistema, el valor de las variables ocultas que afectan a un ente dado no es alterado por eventos que suceden en regiones suficientemente separadas (espacial o temporalmente) del ente en cuestión.
   Dos eventos se consideran aquí suficientemente distantes o separados si no existe interacción o influencia física conocida que pueda conectarlos causalmente. Las desigualdades por obtener se aplicarán a sistemas cuánticos descritos por estados entrelazados, por lo que la interacción entre las partes se dio *en el pasado*. Estos dos postulados en conjunto implican que el valor medido de un observable está

ocultas no contextuales que suponen que los valores de las variables medidas son preexistentes. Estos teoremas se estudian en muchos lugares. Textos complementarios apropiados son D. Home, *Conceptual Foundations of Quantum Physics. An Overview from Modern Perspectives* (Plenum Press, Nueva York, 1997), y C. J. Isham, *Lectures on Quantum Theory. Mathematical and Structural Foundations* (Imperial College Press, Londres, 1995). Una referencia muy didáctica sobre los tópicos tratados en esta sección, con una discusión muy amplia sobre el teorema de Bell, es F. Laloë, *Am. J. Phys.* **69** (2001) 655.

La idea de no contextualidad consiste en que el valor medido de una variable dinámica resulta independiente de las mediciones que puedan realizarse o se hayan realizado en otras partes, desconectadas, del sistema. Lo que los teoremas anteriores establecen en última instancia es que el formalismo de la mecánica cuántica es consistente con la existencia de variables ocultas *contextuales*. No es complicado demostrar que, en efecto, siempre es posible construir una descripción en términos de variables ocultas *contextuales,* como sigue.

Consideremos las variables $\hat{A}$ y $\hat{B}$ que conmutan, supongamos que sus valores quedan determinados por un conjunto de variables ocultas λ, y consideremos un vector propio simultáneo $|\lambda\rangle$ de $\hat{A}$ y $\hat{B}$; se cumple entonces que

$$\hat{A}\,|\lambda\rangle = A(\lambda)\,|\lambda\rangle\,, \quad \hat{B}\,|\lambda\rangle = B(\lambda)\,|\lambda\rangle\,. \tag{A}$$

Podemos ahora escribir

$$\begin{aligned}\langle\psi|\,\hat{A}^n\hat{B}^m\,|\psi\rangle = \int d\lambda\,\langle\psi|\,\hat{A}^n\,|\lambda\rangle\,\langle\lambda|\,\hat{B}^m\,|\psi\rangle = \int d\lambda\,\langle\psi|\,\lambda\rangle\,\langle\lambda\,|\psi\rangle\,A^n(\lambda)B^m(\lambda)\\ = \int d\lambda\rho_\psi(\lambda)A^n(\lambda)B^m(\lambda),\end{aligned} \tag{B}$$

donde introdujimos la densidad $\rho_\psi(\lambda) = |\langle\lambda|\psi\rangle|^2$. Como esto es válido para cualquier m y n, queda demostrado que el valor esperado de cualquier función de $\hat{A}$ y $\hat{B}$ que pueda desarrollarse en serie de Taylor puede expresarse como el promedio sobre una densidad de variables ocultas específicas. Las variables ocultas de esta teoría son contextuales porque el conjunto $\{\lambda\}$ está definido específicamente para $\hat{A}$ y $\hat{B}$; para otra pareja de variables compatibles, $\hat{A}$ y $\hat{C}$, digamos, se requiere un cambio de representación y será otro el juego $\{\lambda'\}$ de variables apropiadas. (Demostración debida a E. Santos, 2000).

en cada caso predeterminado, y es enteramente local. Pero éste es un argumento contrafactual (inverificable experimentalmente), de peso muy discutible.

3. *Postulado de equivalencia de ambas descripciones.* El valor calculado de las correlaciones entre variables dinámicas que pertenecen a las dos partículas y el promedio del correspondiente valor medido par a par son iguales.

Una teoría que satisface estos tres postulados es llamada *realista local*. Vamos a demostrar que los tres postulados anteriores son suficientes para establecer condiciones experimentalmente verificables (en teoría) que deben satisfacer las funciones de correlación de una teoría realista local.

Consideremos el sistema EPR (estados con espín total 0), en el cual medimos la proyección del espín de la partícula 1 (la que viaja a la izquierda, digamos) en una cierta dirección arbitraria $\mathbf{a}$, es decir, medimos $\hat{\sigma}\cdot\mathbf{a}$. Puesto que el estado de singulete no tiene información alguna sobre la dirección espacial, bien podemos hacer coincidir el eje Oz con la dirección del vector $\mathbf{a}$, con lo que la medición se reduce a la del operador $\hat{\sigma}_z$ de la partícula 1, lo que arrojará un resultado $+1$ o -1. Llamaremos A este resultado. De manera análoga procedemos con la partícula 2, midiendo esta vez en una dirección $\mathbf{b}$, libremente seleccionada y con resultado $B=\pm 1$. Nótese que la gran separación entre ambas partículas significa que las mediciones son independientes y no hay razón a priori para considerar la posibilidad de una influencia mutua. La idea es estudiar las correlaciones entre ambas mediciones para el estado de singulete, de tal manera que debemos prestar atención al valor esperado del producto AB obtenido en cada medición sobre la pareja de partículas. A partir de los datos experimentales debemos determinar las cantidades

$$C(\mathbf{a},\mathbf{b})=\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}A_nB_n, \tag{15.91}$$

en donde A_n, B_n son los resultados ± 1 de la corrida n. Esta expresión determina la correlación entre las correspondientes proyecciones de los espines, pues claramente se cumple que $\langle A\rangle=\langle B\rangle=0$ (suponiendo N suficientemente grande).

Para aplicar el postulado 3 debemos obtener la contraparte teórica de la expresión (15.91). Denotaremos con λ el conjunto de variables (aleatorias o no) que determinan el resultado de cada medición, cuya distribución consideramos común a todo el sistema, fija y determinada por las condiciones experimentales; asimismo, denotaremos con $\rho(\lambda)$ la densidad de probabilidad de esta distribución, de tal manera que la contraparte teórica requerida es (Λ es el dominio de las variables λ):

$$C(\mathbf{a},\mathbf{b})=\int_{\Lambda}A(\mathbf{a},\lambda)B(\mathbf{b},\lambda)\rho(\lambda)\,d\lambda. \tag{15.92}$$

Al escribir esta expresión hemos incluido el postulado 2, demandando que $A(\mathbf{a},\lambda)$ no dependa de la dirección distante $\mathbf{b}$ en que se mide el espín de 2, y a la vez que $B(\mathbf{b},\lambda)$ no dependa de $\mathbf{a}$. Sin embargo, se permite que entre las variables λ pueda haber algunas comunes y otras propias de cada partícula (depende de la elección de las funciones $A(\lambda)$ y $B(\lambda)$). La ecuación (15.92) es el pivote de la teoría de Bell, pues encierra la aceptación de variables ocultas, es decir, implica una descripción determinista, y a la vez contiene la exigencia de localidad a través del principio de factorizabilidad

$$(AB)\,(\mathbf{a},\mathbf{b};\lambda)=A(\mathbf{a},\lambda)B(\mathbf{b},\lambda), \tag{15.93}$$

es decir, implica que las distribuciones de probabilidad para las dos partículas son mutuamente independientes.

Para establecer las desigualdades de Bell consideremos ahora que se realizan cuatro series de corridas, midiendo primero en las direcciones $\mathbf{a}, \mathbf{b}$, luego sobre $\mathbf{a}, \mathbf{b}'$, después sobre $\mathbf{a}', \mathbf{b}$, y, finalmente, sobre $\mathbf{a}', \mathbf{b}'$, donde $\mathbf{a}'$ y $\mathbf{b}'$ son otras dos direcciones arbitrarias en que se orientan los imanes de los aparatos Stern-Gerlach que realizan las mediciones. Consideremos ahora las cuatro cantidades $AB, AB', A'B, A'B'$, cada una de las cuales puede tomar por separado cualquiera de los valores $+1$ o -1. Se obtiene, considerando todas las posibilidades, que

$$AB + AB' + A'B - A'B' = \pm 2. \tag{15.94}$$

Esto se concluye con facilidad observando que el término $A'B'$ es igual al producto de los tres términos anteriores, pues $A^2 = B^2 = 1$. La condición de localidad se expresa aquí en la necesidad de que A posea el mismo valor en los dos términos en que ocurre, pues este valor es independiente de la medición que se realice sobre la partícula 2; algo similar ocurre para los otros tres posibles resultados. Enunciada de esta manera, la necesidad de localidad coincide con la exigencia de no contextualidad, es decir, de que el valor predeterminado de la variable $A = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{a}$ sea independiente de su contexto (que no dependa de si el espín de la partícula 2 se determinó en una u otra de las direcciones $\mathbf{b}$ o $\mathbf{b}'$ en el presente caso). Dada la contextualidad característica de la teoría cuántica podemos prever que las conclusiones que obtengamos a partir de la ecuación (15.94) podrán entrar en contradicción con las predicciones cuánticas. Multiplicando esta ecuación por $\rho(\lambda)\, d\lambda$ e integrando se obtiene

$$|C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) + C(\mathbf{a}, \mathbf{b}') + C(\mathbf{a}', \mathbf{b}) - C(\mathbf{a}', \mathbf{b}')| \leq 2. \tag{15.95a}$$

La contraparte experimental se obtiene de manera análoga considerando la cantidad $S_n \equiv A_n B_n + A_n B'_n + A'_n B_n - A'_n B'_n = \pm 2$, de la que se sigue que

$$\left| \frac{1}{N} \sum_n^N S_n \right| = \left| \frac{1}{N} \sum_n^N A_n B_n + \frac{1}{N} \sum_n^N A'_n B_n + \frac{1}{N} \sum_n^N A_n B'_n - \frac{1}{N} \sum_n^N A'_n B'_n \right| \leq 2,$$

que coincide con la ecuación anterior al tomar en cuenta (15.91).

El resultado obtenido es una *desigualdad de Bell* (*cf.* con la ecuación (8.85)), de las que existe toda una familia.[23] Por ejemplo, la primera que derivó Bell es

$$|C(\mathbf{a}, \mathbf{b}) - C(\mathbf{a}, \mathbf{c})| \leq 1 + C(\mathbf{b}, \mathbf{c}). \tag{15.95b}$$

Es importante observar que estas desigualdades tienen la propiedad de ser *inhomogéneas,* es decir, involucran un número fijo (como 1 o 2), independiente de la normalización empleada en la definición de las correlaciones. Este punto será significativo más adelante.

Para comparar con las predicciones cuánticas tenemos que asignar a cada correlación el valor que predice esta teoría. El punto crucial está en la selección del estado utilizado para realizar los cálculos, que se toma como el singulete de espín $|00\rangle$ dado por la ecuación (15.88a). Entonces, debemos calcular

$$C_{00}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle 00 |\, \hat{\sigma} \cdot \mathbf{a}\, \hat{\sigma} \cdot \mathbf{b}\, | 00 \rangle\,, \tag{15.96}$$

[23] En la actualidad se conocen también varias *igualdades* de Bell.

o sea

$$C_{00}(\mathbf{a},\mathbf{b}) = \tfrac{1}{2}\Big(\langle+|\langle-| - \langle-|\langle+|\Big)\,(\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b})\,\Big(|+\rangle|-\rangle - |-\rangle|+\rangle\Big)$$
$$= \tfrac{1}{2}\Big(\langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|+\rangle\,\langle-|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|-\rangle + \langle-|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|-\rangle\,\langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|+\rangle\Big)$$
$$- \tfrac{1}{2}\Big(\langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|-\rangle\,\langle-|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|+\rangle + \langle-|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|+\rangle\,\langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|-\rangle\Big).$$

El cálculo se simplifica considerablemente y no pierde generalidad tomando $\mathbf{a}$ en la dirección Oz, lo que diagonaliza el operador $\hat\sigma\cdot\mathbf{a}$ con $\langle\pm|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|\pm\rangle = \pm1$ y anula las dos últimas contribuciones, pues $\langle\pm|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|\mp\rangle = 0$. Se sigue que

$$C_{00}(\mathbf{a},\mathbf{b}) = \tfrac{1}{2}\Big(\langle-|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|-\rangle - \langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|+\rangle\Big) = \tfrac{1}{2}\,[-b_z - b_z] = -b_z,$$

es decir,

$$C_{00}(\mathbf{a},\mathbf{b}) = -\mathbf{a}\cdot\mathbf{b} = -\cos\theta, \tag{15.97}$$

donde θ representa al ángulo entre los vectores unitarios $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$.

Es muy importante observar que este resultado, al que se le considera evidencia de la no localidad cuántica, muestra a su vez la existencia de una fuerte correlación entre las parejas de partículas, que pueden estar separadas por una distancia arbitrariamente grande y no hay comunicación (conocida) entre ellas. El aparato Stern-Gerlach que mide el espín de la partícula 1 se ha orientado en la dirección $\mathbf{a}$, y el otro en una dirección (libremente seleccionada) $\mathbf{b}$, que hace un ángulo θ con la anterior. ¿Cómo "sabe" la partícula 2 que la dirección $\mathbf{b}$ debe medirse respecto del eje $\mathbf{a}$ fijado por la partícula 1 a muchos metros de distancia? Compárese esta situación con la que se obtendría si en vez de promediar sobre el estado entrelazado $|00\rangle$ se preparara el sistema en el estado $|11\rangle = |+\rangle\,|+\rangle$, para el cual la correlación resulta

$$C_{11}(\mathbf{a},\mathbf{b}) = \langle11|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|11\rangle = \langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{a}\,|+\rangle\,\langle+|\,\hat\sigma\cdot\mathbf{b}\,|+\rangle = a_z b_z = (\mathbf{a}\cdot\mathbf{k})\,(\mathbf{b}\cdot\mathbf{k})$$
$$= \cos\theta_{\mathbf{a}}\cos\theta_{\mathbf{b}}, \tag{15.98}$$

donde $\mathbf{a}$ y $\mathbf{b}$ son las direcciones establecidas por los respectivos (distantes e independientes) aparatos Stern-Gerlach. Ahora cada espín responde a su propio aparato, independientemente del otro. El resultado (15.98) es enteramente descorrelacionado y *local;* también es consistente con los tres postulados utilizados para derivar las desigualdades de Bell y, por lo tanto, las satisface.

Los resultados anteriores nos muestran que, en última instancia, no se requiere probar las desigualdades de Bell para determinar si la mecánica cuántica satisface o no los principios del realismo local. Para ello basta con verificar directamente si la predicción no local (15.97) se cumple o no en el laboratorio, aunque realizar esto resulta muy complicado. La discusión muestra también con claridad que es la no localidad atribuida a los estados entrelazados la que conduce a las violaciones de las desigualdades de Bell. Estos puntos se amplían un poco en el problema ilustrativo 15.5.

El *teorema de Bell* se establece al demostrar que el resultado (15.97) predicho por la mecánica cuántica es inconsistente con las desigualdades de Bell, derivadas de la teoría general. Esto es de esperarse, pues el carácter no local de (15.97) contradice la condición de localidad introducida con el postulado 2 (ecuación (15.92) o (15.93)). Además, lo podemos verificar con varias selecciones de los ángulos involucrados. Por ejemplo, tomando los cuatro vectores coplanares y poniendo $\mathbf{a} = \mathbf{b}$, $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}' = \mathbf{a}' \cdot \mathbf{b} = \cos\theta$ y $\mathbf{a}' \cdot \mathbf{b}' = \cos 2\theta$, se obtiene, sustituyendo en (15.97), $2\,|1 + \cos\theta\,(1 - \cos\theta)|$, cantidad que es mayor que 2 para cualquier $\theta < 90°$. La máxima violación ocurre para $\angle\,(\mathbf{a}', \mathbf{b}') = 135°$ y los tres ángulos restantes iguales a 45°; esto da $2\sqrt{2}$, es decir, un factor $\sqrt{2}$ en exceso.

Si se acepta el resultado cuántico (15.97) —y pocos físicos dudan en hacerlo—, debe concluirse que la mecánica cuántica es inconsistente con una interpretación realista local, lo que tiene inmensas consecuencias. Por ejemplo, debe concluirse que los sistemas cuánticos no poseen propiedades objetivas, previas a la medición, cuyos valores son simplemente revelados por el experimento. En efecto, para cualquier juego de valores legítimos de A, A', B, B' se cumple la desigualdad, por lo que su violación significa que tales valores no pueden estar preasignados. En la interpretación de Copenhague se acepta la contextualidad que se infiere de aquí como un hecho de la naturaleza, por lo que el valor que se asigne a A, digamos, depende de si se le determina conjuntamente con B o con B'. Esto significa que las cuatro cantidades A, A', B, B' no pueden ser especificadas simultáneamente, es decir, en *un mismo* contexto experimental, pero permiten seguir considerando las propiedades medidas como objetivas. Recuérdese que ya hemos demostrado que en todas las situaciones es posible obtener una descripción en términos de variables ocultas contextuales (que vienen con su dosis de no localidad).

Se ha realizado un número grande de experimentos para verificar si las desigualdades de Bell se cumplen o se violan. Suele considerarse que los experimentos realizados han mostrado que las desigualdades de Bell se violan y, por lo tanto, que el realismo local ha sido refutado en los experimentos. Obsérvese atentamente la naturaleza novedosa de la conclusión: implicaría que un dilema de índole metafísica (¿vale o no vale el realismo local en la naturaleza?) se resuelve por vía empírica, asunto que ha sido ya calificado de *metafísica* (o *filosofía*) *experimental*. De alguna forma, el antecedente único en la física de esta novedosa situación fue en su momento el teorema EPR.

La razón de la popularidad de las desigualdades de Bell radica en el hecho de que se les puede llevar al terreno experimental, lo que abre la vía para que las largas discusiones sobre los problemas fundamentales de la mecánica cuántica (determinismo *vs.* indeterminismo, localidad *vs.* holismo, objetividad *vs.* subjetividad, etc.) dejen el terreno de lo especulativo para pasar al de lo empíricamente verificable (o refutable, según se prefiera). Sin embargo, el hecho es que en este terreno persisten las discusiones y desacuerdos, y hay razones poderosas para ello. Aceptando la validez de la descripción cuántica, el dilema planteado estriba en rechazar de plano la existencia de variables ocultas, y regresar con ello al indeterminismo, o considerar que la teoría final será determinista, pero no necesariamente local. Además de los problemas con la invariancia de Lorentz que tal solución acarrearía, la intención al preocuparse por la construcción de una teoría consistente con el realismo es recuperar el determinismo *y* la localidad, no uno *o* la otra.

Antes de entrar a una discusión sobre la situación experimental al presente, es importante hacer la siguiente observación. Al proponer que en la descripción teórica o en el laboratorio existen las cuatro correlaciones $C(\mathbf{a},\mathbf{b})$, $C(\mathbf{a},\mathbf{b}')$, $C(\mathbf{a}',\mathbf{b})$, $C(\mathbf{a}',\mathbf{b}')$, se está suponiendo que existe la distribución conjunta $P(A,B,A',B')$ de los correspondientes valores obtenidos con las mediciones. Pero esta suposición es contraria a la mecánica cuántica, pues se trata de variables no conmutativas y, por lo tanto, no están simultáneamente definidos los valores de las cuatro correspondientes proyecciones. Más aún, la existencia de $P(A,B,A',B')$ implicaría también la existencia de las correlaciones $C(\mathbf{a},\mathbf{a}')$ y $C(\mathbf{b},\mathbf{b}')$, que simplemente no existen en la mecánica cuántica. Este argumento es análogo al que en su momento utilizara Bohr para negarle validez al ejemplo EPR, haciendo ver que la hipótesis implícita en el análisis ahí hecho de no contextualidad —es decir, que podemos separar conceptualmente al sistema compuesto en dos partes que no se ejercen influencia mutua— es contrario a la mecánica cuántica, lo que lo invalida. A lo anterior debemos agregar un par de observaciones, una hecha con anterioridad con relación a la ecuación (15.94). La otra es que en la derivación de las desigualdades de Bell se supuso que la distribución $\rho(\lambda)$ de las variables ocultas está determinada por las condiciones experimentales, pero para cada pareja de variables se utilizó la misma $\rho(\lambda)$. Esto equivale a suponer que el sistema es no contextual, pues, como cuestión de principios, bien podría suceder que la distribución se modificara al alterar la disposición de los aparatos de medición. Esto significa que el teorema de Bell no excluye la posibilidad de variables ocultas contextuales.

Sin embargo, de acuerdo con los resultados de toda una serie de análisis detallados, los experimentos sobre las desigualdades de Bell realizados hasta la fecha distan mucho de ser definitivos. Las razones de ello son múltiples, pero enunciaremos sólo algunas, invitando al lector interesado a informarse en la literatura especializada.[24]

1. La gran mayoría de los experimentos realizados son estáticos, lo que permite que las correlaciones se hayan establecido previamente a las mediciones. Sólo en un experimento (el de Aspect) las direcciones de los polarizadores (analizadores)[25] se determinaron en vuelo, a manera de impedir que posibles o potenciales señales que viajen con velocidad menor que la de la luz tuvieran tiempo de alcanzar los detectores. Pero este experimento tiene otras limitaciones, como se verá a continuación.
2. Los detectores empleados poseen muy baja eficiencia, generalmente menor de 10 %. Esto significa que sólo se registra un fotón de cada 10 que llegan a un detector, por lo que para el par correlacionado sólo se registra un caso de cada 100 coincidencias. Esto coloca los puntos experimentales totalmente *fuera* de la zona en que se violan las desigualdades de Bell, y sólo por extrapolación se alcanza el resultado pretendido.
3. Los fotones son emitidos por la fuente en direcciones aleatorias, de tal manera que baja mucho la probabilidad de que los dos que constituyen una pareja

[24] Véase por ejemplo E. Santos, *Phys. Rev. Lett* **66** (1991) 1388; **68** (1992) 2702; *Phys. Rev A.* **46** (1992) 3646; M. Ferrero y E. Santos, *Found. Phys.* **27** (1997) 765; S. Sulcs y G. Oppy, *Found. Phys. Lett.* **13** (2000) 521; L. Vaidman, arXiv:quant-ph/0102139 (feb. 2001).

[25] En el experimento de Aspect *et al.,* como en la mayoría de los realizados hasta la fecha, se trabajó con fotones y no con electrones.

incidan sobre los detectores. Esto produce un efecto equivalente a reducir aún más la eficiencia de detección.

4. Ocurre con mucha frecuencia, debido al alto nivel de emisión de la fuente, que cuando se detecta un par de fotones ellos no provienen del mismo decaimiento. Estas coincidencias espurias generan un ruido de fondo que es muy intenso y debe sustraerse. Pero la sustracción es una operación sumamente delicada y de difícil evaluación, y sucede —en particular, tal fue el caso en el experimento inicial de Aspect, corregido posteriormente— que los datos experimentales brutos, anteriores a la sustracción, son compatibles con las desigualdades de Bell, y sólo la violan después de la sustracción. Todo esto en conjunto significa que la fracción del total de pares que intervienen en el experimento es muy pequeña, y sólo la extrapolación (por un factor que resulta del orden de 1 000), suponiendo que la muestra detectada es fiel, es decir, representativa del conjunto estadístico completo (esto constituye la *hipótesis de muestra representativa*), permite alcanzar una conclusión. Por supuesto en estas condiciones la fe en la validez de la predicción cuántica desempeña un papel considerable en la aceptación de los resultados.
5. Por las razones anteriores, resulta muy difícil verificar las desigualdades originales (inhomogéneas) de Bell. Lo que en realidad se ha verificado son otras desigualdades, diferentes y homogéneas. Nunca se ha establecido una desigualdad de Bell. El punto está en que para establecer las nuevas desigualdades homogéneas que han sido confrontadas con el experimento, se requiere agregar hipótesis auxiliares (y que, por su naturaleza, no son accesibles a verificación directa), por lo que no se sabe al final si las supuestas violaciones se deben a la violación del realismo local, o de alguna de las hipótesis auxiliares, que en general son muy específicas y *ad hoc,* y cuya violación no implicaría ningún problema conceptual mayor, y menos aún de principio.

En la literatura pueden encontrarse argumentos sólidos a favor y en contra de la hipótesis que establece que la muestra útil es representativa del ensemble.[26] Una consideración crucial es, sin embargo, que la hipótesis misma de representatividad de la muestra excluye lo que se desea probar. En efecto, esta hipótesis implica considerar que todos los fotones son idénticos, mientras que la hipótesis de variables ocultas supone que lo que la mecánica cuántica ve como idéntico, no lo es en realidad. En otras palabras, la hipótesis excluye la posibilidad de variables ocultas aleatorias, cuya existencia, se supone, se desea probar. La situación se torna aún más compleja cuando se agregan consideraciones propias de una visión realista sobre el mundo físico. Por ejemplo, hay quienes han sostenido, en especial E. Santos, que basta debilitar algunas de las reglas semánticas de la mecánica cuántica sin afectar su formalismo,[27] modificación que no dañaría su contenido empírico ni su vasto campo de aplicabilidad, para obtener una teoría compatible con el realismo local. Así por ejemplo, el principio que establece la correspondencia uno a uno entre observables

[26] Una de las lecturas más recomendables sobre el tema es el pequeño libro del propio J. Bell, *Lo decible e indecible en mecánica cuántica* (Alianza Editorial, Madrid, 1990). Como tantos otros autores, Bell considera la no localidad cuántica como un hecho probado.

[27] Las *reglas semánticas* de una teoría física establecen la relación entre los elementos físicos del sistema y los términos no lógicos de su formalismo (como masa, campo eléctrico, etc.). En otras palabras, son las reglas las que establecen la *interpretación* del formalismo.

y operadores, que es una extrapolación innecesariamente fuerte, podría quedar reducido a la demanda de que exista un elemento en la teoría que corresponda a cada elemento de la realidad, en vez de suponer que a cada operador que pueda uno concebir corresponda un elemento de la realidad. Unas pocas restricciones de este tipo bastan para impedir la demostración de las desigualdades de Bell.

Dentro de la electrodinámica estocástica —teoría que se estudia someramente en el capítulo 23— aparecen al menos dos elementos que arrojan una perspectiva prometedora sobre este problema. En esta teoría el vacío del campo de radiación se toma como un elemento real, que se encuentra en interacción permanente con las partículas que componen los sistemas cuánticos. Es obvio que este campo puede servir de intermediario entre las diversas partes del sistema, estableciendo correlaciones (causales) entre ellas. Ello, por ejemplo, permite dar un sentido más transparente a los estados entrelazados, mientras nos mantengamos dentro de escalas apropiadas a las longitudes de onda involucradas en el entrelazamiento. Por otra parte, de acuerdo con esta teoría, las variables dinámicas cuánticas distan mucho de ser contrapartes directas de las correspondientes variables clásicas; esto significa, en particular, que las propiedades de las primeras no tienen por qué coincidir con las de las segundas y, tratándose de una descripción estadística aproximada, son admisibles aun propiedades equiparables a las de la no localidad.

15.5.3. Difracción de neutrones

Antes de concluir esta sección es oportuno agregar algunos comentarios sobre temas relacionados con el examen anterior, específicamente sobre la no localidad y la coherencia cuánticas. En años recientes se ha realizado toda una serie de experimentos de interferencia de neutrones muy interesantes, que han permitido observar —y verificar— el muchas veces sorprendente comportamiento cuántico, es decir, ondulatorio, de haces de partículas. Por su naturaleza el tema pertenece al estudio del comportamiento ondulatorio de la materia; tan es así que se han propuesto (y realizado) variantes de estos experimentos orientadas a responder a la disyuntiva: ¿comportamiento ondulatorio *y* corpuscular?, o ¿comportamiento ondulatorio *o* corpuscular?, aunque no se ha alcanzado con ellos una respuesta concluyente. Sin embargo, como veremos a continuación, es evidente la manifestación de efectos no locales en los dispositivos utilizados, por lo que viene al caso su discusión aquí, que será, sin embargo, muy somera, e invitará al lector interesado a referirse a la literatura especializada para ampliar su información.

El dispositivo básico se ilustra esquemáticamente en la figura 15.6.[28] El interferómetro se construye a partir de un monocristal de silicio sin defecto alguno, de una longitud de alrededor de 10 cm, que es recortado para darle la forma ilustrada. Las posiciones de los cortes son exactas en el rango de 10^{-4} cm, que equivale a varios miles de capas atómicas. Los neutrones colimados (que provienen de un reactor nuclear) inciden uno a uno, a un ángulo de alrededor de 20°; sus paquetes de onda

[28] En 1974 se inició la operación del primer interferómetro de neutrones en Viena, construido por Bonse, Rauch y Treimer. Para análisis detallados pueden consultarse *Neutron Interferometry,* de U. Bonse y H. Rauch (Clarendon Press, Oxford, 1979), y los artículos de Rauch en *Proceedings of the 2nd International Symposium "Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology"*, compilado por M. Namiki, Y. Ohnuki, Y. Murayama y S. Nomura (Physical Society of Japan, Tokio, 1987), y de D. M. Greenberger y W. Overhauser, *Rev. Mod. Phys.* **51** (1979) 43.

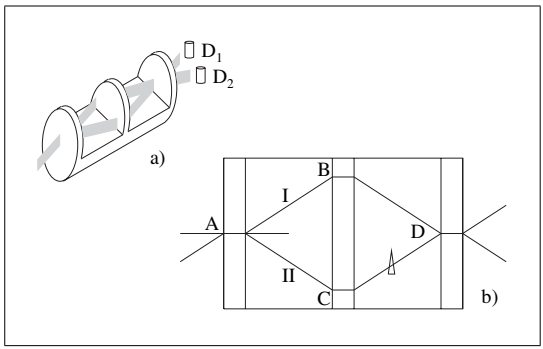

Figura 15.6. *En* (a) *se representa una vista del monocristal de silicio cortado con alta precisión para producir el interferómetro de neutrones. En* (b) *se representan esquemáticamente los haces de neutrones; D es la zona de interferencia. D_1, D_2 representan los detectores.*

tienen dimensiones del orden de 10^{-3} cm, es decir, alrededor de 10^5 capas atómicas, y producen en conjunto una difracción Bragg del haz de neutrones incidentes, con un ángulo igual, pero de signo opuesto, al de incidencia. A la salida del tercer divisor (que actúa como analizador de fase) hay sendos contadores. Nótese que cada uno de los dos haces de salida es la superposición de dos haces, uno transmitido y otro dispersado, por lo que porta información de lo ocurrido en cada una de las dos ramas entrantes. Es ahí donde se producen los fenómenos de interferencia. Con este tipo de instrumento o sus variantes se han realizado multitud de experimentos, todos los cuales han dado siempre resultados de acuerdo con las predicciones cuánticas. Esto verifica directamente que los neutrones se comportan como corpúsculos cuánticos, pero también verifica la propia teoría cuántica. Uno de los resultados más finos de los experimentos de difracción de neutrones es el obtenido por R. Colella, A. W. Overhauser y S. A. Werner en 1975,[29] quienes, al comparar el patrón de difracción obtenido con la base del interferómetro en un plano horizontal y girada diferentes ángulos hacia la posición vertical, verificaron por vez primera que también el potencial gravitacional tiene un efecto directo sobre los corpúsculos cuánticos.

Consideremos el caso más simple, en que se genera un patrón de difracción a la salida del instrumento, pero los detectores se ajustan para observar una zona de máxima interferencia destructiva, de tal manera que el conteo es esencialmente nulo. En estas condiciones y sin alterar nada más, se introduce una placa absorbedora en una de las dos ramas, entre el primero y el segundo divisor del haz, por ejemplo. De inmediato ambos contadores empiezan a registrar el arribo de neutrones. A primera vista, y más aún si se ha adquirido una intuición cuántica, el efecto parece natural. Pero no lo es tanto si se cree que, independientemente de su conducta ondulatoria, los neutrones son corpúsculos que mantienen su identidad durante el experimento. En efecto, antes de la alteración, ninguno de los dos detectores registra neutrones, pero la alteración de uno de los haces repercute en el conteo que proviene del *otro* haz, el que no ha sido tocado. Es obvio que estamos observando un efecto de no localidad cuántica, que no difiere en lo esencial del predicho por un experimento de tipo EPR, con la diferencia de que en este caso se trata de un experimento real, en el que es posible modificar a voluntad sus diversos parámetros. Se han obtenido resultados análogos estudiando efectos no locales sobre la polarización de los espines

[29] *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1472.

de los neutrones. Por ejemplo, si un haz tiene polarización total positiva sobre el eje Oz, y el otro negativa, cada superposición de haces a la salida del instrumento tiene el espín sobre el plano xOy. Si en estas condiciones se invierte el espín de una de las dos ramas mediante un campo magnético, el espín final tiene polarización *total* sobre el eje Oz. En todos los casos los resultados observados coinciden con las predicciones de la mecánica cuántica.

**15.5.4. Decoherencia*

La segunda observación se refiere a un problema de principio que plantea la coherencia de los estados entrelazados. Durante muchos años, en el marco de la teoría de la medición se trató de dar una respuesta convincente al problema que plantea el entrelazamiento entre los estados del instrumento empleado para la medición y los del microsistema medido. Puesto que se obtiene una medida única, también el microsistema queda en un estado único, eigenestado de la variable que se haya medido. Pero esto significa que la medición produce un colapso del estado puro, descrito por la función de onda inicial, superposición de todos los estados posibles en principio, colapso que la conduce hasta el estado final, descrito por una mezcla estadística (una matriz de densidad) de los posibles resultados, con sus respectivas probabilidades.[30] Como se explica en el capítulo 21, esta transición no es unitaria y, por lo tanto, no cumple con las leyes de la mecánica cuántica. Por su importancia para la presente discusión, presentamos aquí brevemente la idea central.

Considere un sistema cuántico descrito en términos del conjunto de eigenestados $|\varphi_k\rangle$ de un cierto operador, cuyo valor se intenta medir con un aparato A, con estados propios $|A_k\rangle$ y eigenvalores a_k. Esto significa que si después de efectuada la medición se encuentra que el medidor marca a_1, ello implica que el microsistema se ha quedado en el estado $|\varphi_1\rangle$ con seguridad, y así sucesivamente. Considere que el estado inicial del sistema completo (microsistema y aparato) está descrito por el vector

$$|\Psi\rangle = \sum_k c_k \, |A_k\rangle \, |\varphi_k\rangle \, . \tag{15.99a}$$

A este estado puro corresponde la matriz de densidad

$$\hat{\rho}_{\text{in}} = |\Psi\rangle \, \langle\Psi| = \sum_{k,k'} c_k c_{k'}^* \, (|A_k\rangle \, \langle A_{k'}|) \, (|\varphi_k\rangle \, \langle\varphi_{k'}|) \, . \tag{15.99b}$$

Cada variante de la teoría de la medición propone que ejecutar la medición equivale en una u otra forma a promediar sobre los estados del instrumento, lo que viene a ser lo mismo tomar la traza parcial sobre los vectores $|A_l\rangle$, y obtener con ello una *matriz de densidad reducida,*

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{\text{red}} = \sum_l \langle A_l \, |\Psi\rangle \, \langle\Psi| \, A_l\rangle &= \sum_l \sum_{k,k'} c_k c_{k'}^* \, (\langle A_l \, |A_k\rangle \, \langle A_{k'}| \, A_l\rangle) \, (|\varphi_k\rangle \, \langle\varphi_{k'}|) \\ &= \sum_k |c_k|^2 \, |\varphi_k\rangle \, \langle\varphi_k| \, . \end{aligned} \tag{15.100}$$

[30] Este tema se estudia con mayor detalle en el problema P21.24 (problema adicional 21.1 de este texto). La teoría de la matriz de densidad y la noción de estados puros se exponen con amplitud en el capítulo 21. La lectura previa de las correspondientes secciones es necesaria para comprender a cabalidad la discusión que sigue.

Este resultado dice que la medición arrojará el resultado 1 con probabilidad $|c_1|^2$, etc. El punto está en que la matriz reducida $\hat{\rho}_{\text{red}}$ describe ya no un estado puro, como lo hace $\hat{\rho}_{\text{in}}$, sino una mezcla estadística. Esto se deriva claramente de la inexistencia de términos de interferencia en $\hat{\rho}_{\text{red}}$. La transición $\hat{\rho}_{\text{in}} \rightarrow \hat{\rho}_{\text{red}}$ es lo que corresponde esencialmente a lo que se denomina *reducción* o *colapso* del vector de estado (o de la función de onda, si se prefiere). Pero como se demuestra en el problema P21.24, esta transición no es unitaria, pues una evolución unitaria transforma un estado puro en otro estado puro y nunca en una mezcla. Vemos que la operación de tomar la traza parcial sobre una porción del sistema completo, y reducir con ello una matriz de densidad, no es parte de la teoría de Schrödinger.

Estados entrelazados como el descrito por la ecuación (15.99*a*) son, como hemos visto, muy frecuentes en la descripción de sistemas cuánticos compuestos. Más aún, las componentes entrelazadas pueden ser con mucha frecuencia más de dos, y todas ellas pueden corresponder a microsistemas regidos por leyes cuánticas sin lugar a dudas. Por ser puros, los estados entrelazados poseen coherencia entre los diferentes términos que componen la función de onda, como queda claramente manifestado en la ecuación (15.99*b*) con la presencia de los términos de interferencia. Estos estados, pese a que son ubicuos en la teoría cuántica, no son jamás observados en la escala macroscópica, lo que significa que en la transición de lo micro a lo macro debe perderse la coherencia. Pero acabamos de ver que un sistema regido por las leyes cuánticas evoluciona de manera unitaria, por lo que tal proceso no puede darse dentro del marco de esta teoría.

En un intento de resolver esta contradicción —y de evitar tener que introducir la noción poco convincente del colapso, inevitable dentro de la interpretación de Copenhague—[31] se ha pretendido que la noción de un microsistema aislado es una idealización que en efecto nunca se da en la naturaleza, y que en realidad todo sistema tiene un ambiente, que es extremadamente complejo y caótico, por lo que debe hacerse una descripción realista mediante un vector de estado o una matriz de densidad, que en su forma más simplificada sería como los dados en las ecuaciones (15.99), en donde ahora los estados $|A_k\rangle$ se refieren al ambiente en que se inserta el microsistema. El promedio sobre los estados del ambiente se justifica insistiendo no sólo en su irrelevancia práctica sino, fundamentalmente, en que su caoticidad nos impide conocerlos y nos invita a promediar sobre sus posibles realizaciones. Al hacer el promedio se obtiene un resultado reducido como el dado por la ecuación (15.100), donde se ha borrado toda la coherencia inicial. Ahora la descripción, hecha en términos de una matriz de densidad, se refiere a probabilidades independientes de la realización, típicas de la descripción de sistemas macroscópicos. La enorme complejidad del ambiente significa que los eigenvalores de interés forman prácticamente un continuo, de tal manera que cualquier acoplamiento

[31] Como ya se ha señalado, en la interpretación de ensemble la noción del colapso no es necesaria. En efecto, cuando se hace la descripción del comportamiento de un sistema en términos estadísticos, la adquisición de información adicional sobre el sistema modifica el ensemble considerado, y, con ello, la descripción. Al obtenerse la información que suministra el instrumento de medición, ella debe agregarse a la ya disponible, lo que nos obliga a pasar de la descripción de incertidumbre sobre el estado (estado puro inicial) a la de conocimiento del eigenestado específico (o de su probabilidad). Este cambio de ensemble es perfectamente rutinario y no hay ningún misterio en utilizarlo. Sin embargo, las dificultades característicamente asociadas con los estados entrelazados son comunes a ambas interpretaciones.

del microsistema con el ambiente produce cambios de importancia. Estimaciones hechas sobre los efectos del ambiente —por ejemplo, el fondo universal de radiación de microondas a 3 Kelvin— demuestran que éste es capaz de producir decoherencia en tiempos del orden de 10^{-23} s, por lo que, al parecer, el problema de lograr consistencia entre las predicciones cuánticas y los datos empíricos ha sido resuelto.

Pero apelar a nuestra ignorancia de las condiciones específicas y detalladas de una parte del sistema total no resuelve el problema de principio, como queda en claro del estudio relativo a la teoría de la medición. Tampoco lo resuelve el considerar que el estado real es el entrelazado, pero que para todo fin práctico éste puede interpretarse como si hubiera tenido lugar la reducción. Una descripción *bona fide* del sistema debe incluir toda la información accesible sobre el sistema completo (como la dada por la ecuación (15.99)), y no se le puede sustituir arbitrariamente por la descripción reducida (15.100), sino sólo si tal reducción ha tenido efecto físicamente de manera irreversible. Pero esto último es lo que no contiene la teoría cuántica contemporánea.

Como es de esperar, existen diversas variantes del programa de decoherencia, pero ninguna de ellas ha logrado reconocimiento suficientemente generalizado como para que pudiera considerarse que el problema está resuelto. Un intento de naturaleza un tanto diferente consiste en modificar la propia ecuación de Schrödinger agregándole términos *no lineales* tales que el comportamiento de los microsistemas no se vea prácticamente afectado, pero que conduzcan a la pérdida de coherencia cuando el cuerpo adquiere dimensiones macroscópicas. Una ingeniosa y notable versión de estas teorías tentativas, conocida como *modelo de localización espontánea,* se debe a G. C. Ghirardi, A. Rimini y T. Weber.[32] Sin embargo, debe quedar en claro que estas teorías son *ad hoc,* en tanto que la forma de los términos no lineales estocásticos que se agregan, así como el valor que se elige para sus parámetros, son seleccionados libremente para obtener los resultados deseados, por lo que tampoco puede considerárseles como una solución de principio.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 15.1. *Investigue el diamagnetismo y el paramagnetismo de átomos inmersos en un campo magnético homogéneo y constante.*

Solución. Según la ecuación (15.37) y hasta términos lineales en $\mathbf{A}$, la energía de interacción magnética es

$$\delta E_1 = \mu_0 B g m_j.$$

Por otro lado, si en el hamiltoniano de la ecuación (15.26) se conservan los términos cuadráticos en $\mathbf{A}$, se obtiene una segunda corrección que, para el caso de un campo magnético externo uniforme en la dirección Oz, es

$$\delta E_2 = \frac{e^2}{2mc^2}\langle \mathbf{A}^2 \rangle = \frac{e^2}{8mc^2}\langle x^2 + y^2 \rangle B^2 = \frac{e^2 B^2}{12mc^2}\langle r^2 \rangle$$

(se supuso que en ausencia de $\mathbf{A}$, el sistema posee simetría esférica, por lo que $\langle x^2 + y^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle r^2 \rangle$). Por lo tanto, la energía magnética de interacción entre el átomo y el campo es (véase el problema 13.19):

[32] *Phys. Rev.* D **34** (1986) 470.

$$\Delta E_{\text{mag}} = \mu_0 g B m_j + \frac{e^2 B^2}{12mc^2}\langle r^2\rangle. \tag{1}$$

De este resultado se sigue que el momento magnético del átomo en el campo magnético está dado por

$$\mu \equiv -\frac{\partial \Delta E_{\text{mag}}}{\partial B} = -\mu_0 g m_j - \frac{e^2 B}{6mc^2}\langle r^2\rangle. \tag{2}$$

El primer término representa un momento magnético propio del átomo y caracteriza sus propiedades paramagnéticas, mientras que el segundo representa un momento magnético inducido (adquirido, proporcional a B) y caracteriza las propiedades diamagnéticas del átomo ($\mu_{\text{mag}} < 0$). Si N representa el número de Avogadro, la susceptibilidad diamagnética (por átomo gramo) es

$$\chi_{\text{diam}} \equiv N\frac{\partial \mu_{\text{diam}}}{\partial B} = -\frac{e^2 N}{6mc^2}\langle r^2\rangle. \tag{3}$$

Este resultado es siempre diferente de cero y negativo, lo que significa que todos los átomos poseen propiedades diamagnéticas (es decir, reaccionan oponiéndose al campo externo). A la fórmula (3) se le llama *ecuación de Langevin.*

En lo que se refiere al momento paramagnético, notamos que, siendo proporcional a m_j, puede tener ambos signos; sin embargo, en el estado de equilibrio termodinámico (caracterizado por la distribución de Maxwell) prevalecen los valores negativos de m_j, debido a que ellos corresponden a estados de menor energía y el promedio sobre m_j no es nulo, sino que da lugar a una susceptibilidad paramagnética media (que tiende a reforzar el campo externo), que está dada por la *fórmula de Curie-Langevin*[33]

$$\chi_{\text{param}} = \frac{\mu_0 g^2}{3kT} j(j+1). \tag{4}$$

Si $j \neq 0$, χ_{param} resulta mucho mayor que $|\chi_{\text{diam}}|$ y el átomo exhibirá propiedades paramagnéticas (por ejemplo, el hidrógeno es invariablemente paramagnético, puesto que $j_{\text{mín}} = {}^1\!/_2$). Sin embargo, átomos con los espines electrónicos apareados mostrarán propiedades diamagnéticas (por ejemplo, el He en su estado base o, más en general, los gases nobles).

De este análisis se sigue que un material es paramagnético cuando sus átomos poseen momento dipolar magnético ($j \neq 0$) (los momentos magnéticos nucleares son

[33] Un cálculo termodinámico similar se hará en la sección 21.4 (*cf.* también el problema 21.12). Un bosquejo del cálculo es el siguiente. Ponemos $\alpha = \mu_0 B g$, $\beta = 1/kT$ y queda, usando la fórmula $\sum_{k=0}^{n-1} q^k = (q^n - 1)/(q-1)$, y después de algunas simplificaciones,

$$Z = \sum_{m_j=-j}^{j} e^{-\alpha\beta m_j} = \frac{e^{\alpha\beta j} - e^{-\alpha\beta(j+1)}}{1 - e^{-\alpha\beta}}.$$

Este resultado suele reescribirse en la forma

$$Z = \frac{\operatorname{senh}(j + \frac{1}{2})\alpha\beta}{\operatorname{senh}\frac{1}{2}\alpha\beta}.$$

De aquí se sigue que, para el momento magnético,

muy pequeños y contribuyen sólo con correcciones que podemos despreciar aquí). Un campo externo **B** tiende a alinear estos momentos dipolares en la dirección paralela al campo, lo que induce un campo que refuerza al aplicado, es decir, una susceptibilidad positiva. Sin embargo, los movimientos atómicos térmicos tienden a destruir la alineación, por lo que la susceptibilidad debe decrecer con la temperatura; la fórmula de Curie-Langevin (que es válida sólo a temperaturas relativamente bajas) muestra que eso es lo que ocurre. Un cálculo más preciso predice que la magnetización del material depende en efecto de la temperatura, pero alcanza un valor de saturación independiente de ella, que corresponde al caso en que todos los dipolos magnéticos atómicos no apareados se han alineado con el campo externo; es la intensidad del campo de saturación la que crece con la temperatura. Los materiales excepcionalmente paramagnéticos que preservan las propiedades magnéticas adquiridas cuando se desconectan los campos externos (Fe, Co, etc.) son los llamados materiales ferromagnéticos.

La fórmula de Langevin, ecuación (3), permite determinar $\langle r^2 \rangle$ a partir del valor experimental de χ_{diam}; los valores obtenidos con este método coinciden con los que proporciona la teoría cinética de los gases para los radios atómicos.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 15.2. *Analice cualitativamente el positronio, es decir, un átomo de H en el cual el protón es reemplazado por un positrón.*

Solución. Desde el punto de vista elemental, el problema es enteramente análogo al del átomo hidrogenoide, con la única diferencia de que la masa reducida es $m/2$, ya que el núcleo y el electrón poseen la misma masa m. Por lo tanto, los eigenvalores de la energía son la mitad de los del átomo de H,

$$E_n = -\frac{R\hbar}{2n^2},$$

el radio de las órbitas es el doble de los correspondientes valores hidrogénicos, etc. Una primera diferencia cualitativa importante con el átomo de H surge, sin embargo, del hecho de que el valor absoluto del momento magnético de ambos constituyentes del positronio es igual. En efecto, como el momento magnético

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 g j B_j(\alpha\beta),$$

donde $B_j(x)$ es la *función de Brillouin*

$$B_j(x) = \frac{1}{j}\left[\left(j+\tfrac{1}{2}\right)\coth\left(j+\tfrac{1}{2}\right)x - \tfrac{1}{2}\coth\tfrac{1}{2}x\right].$$

Para $\alpha\beta \ll 1$ se recupera el resultado dado en el texto. Para este caso de campos no muy intensos y temperaturas no muy bajas se cumple que $|\beta\mu_0 B g m_j| << 1$ y podemos hacer el siguiente cálculo aproximado más simple:

$$\overline{\Delta E_{\text{param}}} = \frac{\sum_{m_j} \mu_0 B g m_j e^{-\beta\mu_0 B g m_j}}{\sum_{m_j} e^{-\beta\mu_0 B g m_j}} = \frac{\sum_{m_j} \mu_0 B g m_j (1-\beta\mu_0 B g m_j)}{\sum_{m_j}(1-\beta\mu_0 B g m_j)}.$$

Como $-j \le m_j \le j$, resulta $\sum m_j = 0$, $\sum 1 = 2j+1$, $\sum m_j^2 = \frac{1}{3}j(j+1)(2j+1)$ y queda

$$\overline{\Delta E_{\text{param}}} = -\mu_0^2 B^2 g^2 \beta \frac{\sum m_j^2}{2j+1} = -\tfrac{1}{3}\mu_0^2 B^2 g^2 \beta j(j+1).$$

de un positrón es tres órdenes de magnitud mayor que el de un protón ($\mu \sim 1/m$), el acoplamiento entre los dos dipolos magnéticos del positronio produce una contribución fina (no hiperfina), que modifica el espectro. El cálculo detallado es laborioso, pero puede demostrarse[34] que en el estado base, este acoplamiento produce una contribución efectiva que se expresa como un acoplamiento espín-espín, por lo que el hamiltoniano del sistema toma la forma

$$H = H_0 + a\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2, \quad (a > 0).$$

Como los eigenvalores del operador $\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$ son $-3\hbar^2/4$ para el estado $S = 0$ y $+\hbar^2/4$ para el estado $S = 1$, el estado singulete queda por debajo del triplete y corresponde al estado base. La separación entre estos dos estados es aproximadamente de 2×10^5 Hz.

Una segunda diferencia cualitativa importante con el átomo de H es la siguiente. Como los electrones y positrones se aniquilan y así se producen fotones, el positronio es inestable; el estado de singulete tiene vida media de 10^{-10} s y decae con emisión de un fotón, mientras que el estado de triplete tiene vida media de 10^{-7} s y decae con emisión de tres fotones.

Problema ilustrativo 15.3. *Discuta cualitativamente los átomos mésicos o mesoátomos, es decir, los átomos que se obtienen al sustituir un electrón orbital por un mesón negativo.*

Solución. Las posibilidades más importantes y más estudiadas, tanto teórica como experimentalmente, son las de los átomos mésicos con mesón μ (muón) y mesón π (pión).

El muón tiene propiedades muy similares a las del electrón, pero con masa 207 veces mayor (es decir, es un leptón que podemos considerar como un electrón pesado). Si un átomo captura un muón, se forma un átomo mésico (todos los elementos los producen). La interacción fundamental con el núcleo es la coulombiana pero debido a la gran masa del muón, el radio de la órbita se reduce y la energía crece por un factor de 207. La pequeñez de la órbita del muón hace que éste tenga alta probabilidad de encontrarse muy cerca del núcleo, por lo que los efectos del tamaño finito del núcleo se hacen significativos. El cálculo muestra que para un estado s, los niveles de energía están dados aproximadamente por la siguiente expresión, en donde R_N es el radio nuclear,

$$E_{n0} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}\frac{m_\mu}{m}\left(1 - \frac{4Z^2R_N^2}{5a_\mu^2 n}\right);$$

a_μ representa el radio de Bohr para el átomo mésico, es decir,

$$a_\mu = \frac{m}{m_\mu}a_0 = \frac{\hbar^2}{m_\mu e^2}.$$

Para valores suficientemente grandes de $Z (Z \geq 45)$, la órbita del muón puede quedar contenida en el interior del núcleo; en estos casos, el potencial de interacción deja de ser coulombiano y se acerca al producido por un oscilador armónico tridimensional

[34] Véase por ejemplo el libro mencionado de Bethe y Salpeter, *Quantum Mechanics of One-and Two-Electron Systems* (Springer, 1957).

(si se considera que es uniforme la distribución de carga en el núcleo esférico). Estas consideraciones muestran la posibilidad de estudiar tanto el tamaño nuclear como la distribución de carga, etc., en el interior del núcleo, mediante el estudio detallado de los átomos mésicos. Por otra parte, el hecho de que estos estados se puedan producir en el laboratorio y tengan una vida media similar a la del μ en estado libre (2.2×10^{-6} s) es una demostración convincente de que el muón no tiene interacción nuclear apreciable. Al estudiar los multipletes atómicos de un mesoátomo-μ puede determinarse su multiplicidad y deducir de ahí el espín del muón; en esta forma se estableció que $s = 1/2$, con momento magnético correspondiente a $g = 2$.

El caso de los mesoátomos π es diferente, pues como los piones son aún más masivos que el muón ($m_\pi = 275m$), el radio de la órbita es más pequeño, es decir, es muy probable que el pión y el núcleo se encuentren muy cercanos. Como los piones —a diferencia de los muones— interactúan fuertemente con el núcleo, es muy probable que se produzca la reacción nuclear de transformación de un protón nuclear por el π^- en un neutrón. Este fenómeno permite estudiar las reacciones nucleares involucradas.

Problema ilustrativo 15.4. *Considere la interacción entre dos nucleones en el sistema centro de masa, que puede ser descrita en términos de las variables relativas* $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{\mathbf{p}}_1 - \hat{\mathbf{p}}_2)/2$*; el momento angular orbital, el espín y el momento angular total se escriben como (se toma* $\hbar = 1$*)* $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$, $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2)/2$, $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. *El hamiltoniano no relativista es* $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2M_0 + V$*, en donde* M_0 *es la masa de cada nucleón (consideradas ambas iguales). El potencial de interacción entre los nucleones se puede modelar como la suma de* a) *una contribución escalar* $V_0(r)$*,* b) *un término de acoplamiento espín-espín* $V_{ss}(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)$*,* c) *un término de acoplamiento espín-órbita* $V_{ls}(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$*,* d) *una fuerza tensorial con potencial* $V_t[3(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2)] \equiv V_t \hat{S}_{12}$ *(aquí* $\hat{\mathbf{r}}$ *es un vector unitario), etc. Determine la forma más simple en que puede expresarse este potencial para los casos particulares* a) *potencial central y espín-espín;* b) *el anterior, más acoplamiento espín-órbita;* c) *potencial central más tensorial.*

Solución. El espín total puede tomar cualquiera de los valores $S = 0, 1$. Antes de iniciar el cálculo es conveniente simplificar la forma de los potenciales de interés. De $4\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{\sigma}_1^2 + \hat{\sigma}_2^2 + 2\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ se sigue (con $\hbar = 1$) que

$$\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 = 2\hat{\mathbf{S}}^2 - 3. \tag{1}$$

De manera análoga, se obtiene

$$\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\right). \tag{2}$$

Por otra parte se encuentra que

$$\left(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right)^2 = \tfrac{1}{4}\left[(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 + (\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})^2 + 2\,(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})\,(\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})\right] = \tfrac{1}{2}\left[1 + (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})\,(\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})\right],$$

lo que permite escribir

$$\hat{S}_{12} = 3\,(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})\,(\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}}) - (\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) = 2\left[3\left(\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{r}}\right)^2 - \hat{\mathbf{S}}^2\right]. \tag{3}$$

Pasamos a estudiar ahora los casos particulares solicitados.

a) Cuando el potencial es de la forma

$$V = V_0(r) + V_{ss}\,(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) \tag{4}$$

el hamiltoniano conmuta con los operadores $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$, por lo que pueden tomarse como base las eigenfunciones de $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{L}_3$ y de $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{S}_3$ de la forma $\langle r|\ lm\rangle\,\chi(S, S_3)$. Usando la ecuación (1) se obtiene para cada uno de los dos casos posibles:

$$\begin{array}{lllll} \text{Para} & S = 0, & \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 = -3, & \Rightarrow & V = V_0 - 3V_{ss}; \\ \text{Para} & S = 1, & \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 = +1, & \Rightarrow & V = V_0 + V_{ss}. \end{array}$$

En ambos casos el estudio se ha reducido a un problema de Schrödinger para una partícula sin espín en un potencial central cuyo valor depende del espín total.

b) En el caso en que el potencial es de la forma

$$V = V_0 + V_{ss}\,(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2) + V_{ls}\left(\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}\right) \tag{5}$$

el hamiltoniano conmuta con $\hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{\mathbf{S}}^2$ y podemos construir eigenfunciones simultáneas de $\hat{\mathbf{L}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{S}_3$, de la forma

$$\Psi^{J_3}_{LSJ} = f(r)\mathcal{Y}^{J_3}_{LSJ}, \tag{6}$$

en donde $\mathcal{Y}^{J_3}_{LSJ}$ es un *armónico esférico sólido,* cuya definición es (véase la ecuación (12.117)):

$$\mathcal{Y}^{J_3}_{LSJ} = \sum_{M,S_3} (LSMS_3|JJ_3)\, Y^M_L(\theta,\varphi)\chi^{S_3}_S \tag{7}$$

y describe el acoplamiento de los momentos angulares L y S con proyecciones M y S_3 sobre el eje Oz, que dan momento angular J con proyección J_3. Usando las ecuaciones (1) y (2) en combinación con la (5) el potencial toma la forma

$$V = V_0(r) + \Big(2S(S+1) - 3\Big)V_{ss}(r) + \tfrac{1}{2}\Big(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\Big)V_{ls}(r). \tag{8}$$

Una vez más el estudio se ha reducido al del problema radial de Schrödinger para una partícula sin espín, ahora en un potencial efectivo central que depende del triplete de números cuánticos LSJ seleccionado en cada caso.

c) El potencial de la forma

$$V = V_0 + V_t \hat{S}_{12} \tag{9}$$

fue introducido fenomenológicamente por Rarita y Schwinger (1941) para explicar los momentos dipolar magnético y cuadrupolar eléctrico que se observan en el deuterón. El análisis de este caso es bastante más elaborado que el de los anteriores y sólo se presentará un bosquejo de él, invitando al lector a completar los detalles.

Con este potencial, el hamiltoniano conmuta con $\hat{\mathbf{S}}^2$ pero no con $\hat{\mathbf{L}}^2$, por lo que podemos construir eigenfunciones simultáneas de $\hat{\mathbf{J}}^2$, $\hat{\mathbf{S}}^2$, $\hat{J}_3$; como estas eigenfunciones pueden tener cualquier paridad, clasificaremos los estados también por su paridad P. Los casos de interés son los siguientes:

I. Cuando $S = 0$ y $J = L$ se tiene $P = (-1)^L = (-1)^J$ y las soluciones las podemos escribir en la forma $\Psi = f(r)\mathcal{Y}^M_{J0J}$; como además $\hat{S}_i\chi^0_0 = 0$, queda

$$\hat{S}_{12}\mathcal{Y}^M_{J0J} = \hat{S}_{12}Y^M_J\chi^0_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad V = V_0(r). \tag{10}$$

El problema ha quedado reducido al de un potencial central para partícula sin espín.

II. Cuando $S = 1$ y $P = (-1)^J$, se cumple que $L = J$ y podemos tomar $\Psi = f(r)\mathcal{Y}^M_{J1J}$; en este caso se obtiene (véase el problema adicional 15.17):

$$\hat{S}_{12}\mathcal{Y}^M_{J1J} = 2\mathcal{Y}^M_{J1J} \quad \Rightarrow \quad V = V_0(r) + 2V_t(r). \tag{11}$$

III. Cuando $S = 1$ y $P = (-1)^{J+1}$ se tiene que $L = J \pm 1$ (para $J \neq 0$) y las eigenfunciones se deben escribir en la forma

$$\Psi = f_-(r)\mathcal{Y}^M_{J-1,1,J} + f_+(r)\mathcal{Y}^M_{J+1,1,J}.$$

El operador $\hat{S}_{12}$ mezcla los dos armónicos esféricos sólidos al actuar sobre esta Ψ y a partir de la ecuación de Schrödinger se obtienen por eliminación de las variables angulares dos ecuaciones radiales que determinan las funciones $f_\pm(r)$.

Como ejemplo concreto consideraremos el caso del deuterón para el que $J = 1$, por lo que la función de onda es una combinación de estados ${}^3S_1$ y ${}^3D_1$,

$$\Psi = \frac{1}{r}u_s(r)\mathcal{Y}^M_{011} + \frac{1}{r}u_d(r)\mathcal{Y}^M_{211}. \tag{12}$$

Como (véase el problema adicional 15.18):

$$\begin{gathered}\hat{S}_{12}\mathcal{Y}^M_{011} = \sqrt{8}\mathcal{Y}^M_{211},\\ \hat{S}_{12}\mathcal{Y}^M_{211} = \sqrt{8}\mathcal{Y}^M_{011} - 2\mathcal{Y}^M_{211},\\ \hat{\mathbf{L}}^2\mathcal{Y}^M_{011} = 0, \quad \hat{\mathbf{L}}^2\mathcal{Y}^M_{211} = 6\mathcal{Y}^M_{211},\end{gathered}$$

la ecuación estacionaria de Schrödinger con hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{M_0}\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r + \frac{\hbar^2\hat{\mathbf{L}}^2}{M_0r^2} + V_0(r) + V_t(r)\hat{S}_{12}$$

conduce al sistema de ecuaciones

$$\left[\frac{\hbar^2}{M_0}\frac{d^2}{dr^2} + E - V_0(r)\right]u_s = \sqrt{8}V_t(r)u_d; \tag{13}$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{M_0}\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{6}{r^2}\right) + E - V_0(r) + 2V_t(r)\right]u_d = \sqrt{8}V_t(r)u_s. \tag{14}$$

Problema ilustrativo 15.5. *Utilice el estado entrelazado de espines* $1/2$,

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\left(1 + |\lambda|^2\right)^{1/2}}\Big(|+\rangle_1|-\rangle_2 + \lambda\,|-\rangle_1|+\rangle_2\Big),$$

para calcular la correlación $C_\Psi(\mathbf{a},\mathbf{b}) = \langle(\mathbf{a}\cdot\sigma^{(1)})(\mathbf{b}\cdot\sigma^{(2)})\rangle$ *para valores arbitrarios de* $\mathbf{a},\mathbf{b}$, λ, *y analice el resultado desde el punto de vista de la localidad.*

Solución. El cálculo es directo aunque algo laborioso, pero se simplifica un poco observando que las definiciones (12.73) de las componentes esféricas de un vector permiten escribir, por ejemplo,

$$\hat{\sigma} \cdot \mathbf{a} = \hat{\sigma}_+ a_- + \hat{\sigma}_- a_+ + \hat{\sigma}_z a_z. \tag{1}$$

Ésta es una fórmula muy útil, que conviene tener presente. El resultado final puede escribirse en la forma

$$C_\Psi(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -N^2 (1 + \lambda)(1 + \lambda^*) a_z b_z + N^2 (\lambda + \lambda^*) \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + N^2 i (\lambda - \lambda^*) \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}, \tag{2}$$

donde $N = \left(1 + |\lambda|^2\right)^{-1/2}$ y $\mathbf{k}$ define el eje Oz.

Tomando ahora $\lambda = -1$ se obtiene $|\Psi\rangle = |00\rangle$ y se recupera el resultado no local $C_{00}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$. Vemos que esta contribución no local está presente siempre que $\lambda + \lambda^* \neq 0$. El término $N^2 i (\lambda - \lambda^*) \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ también es no local, pero se cancela para λ real. A su vez, para $\lambda = 1$, que corresponde al estado del triplete $|\Psi\rangle = |10\rangle$, queda

$$C_{10}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} - 2 a_z b_z, \tag{3}$$

que combina propiedades no locales con locales. Para obtener un estado no entrelazado tomamos $\lambda = 0$, lo que da $|\Psi\rangle = |+\rangle_1 |-\rangle_2$ (que no cumple con la regla de simetrización, por lo que no es un estado físico estacionario de partículas iguales) y resulta

$$C_{+-}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -a_z b_z. \tag{4}$$

Como es de esperar, el resultado es local en este caso.

Finalmente tomamos $\lambda = e^{i\alpha}$, con α una fase aleatoria, lo que da

$$C_\alpha(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -(1 + \cos\alpha) a_z b_z + (\cos\alpha) \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} - (\operatorname{sen}\alpha) \mathbf{k} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}. \tag{5}$$

Coexisten una vez más términos locales y no locales. Sin embargo si tomamos el promedio sobre α con $\overline{\operatorname{sen}\alpha} = \overline{\cos\alpha} = 0$ (o sea $\bar{\lambda} = 0$, pero $|\lambda|^2 = \overline{|\lambda|^2} = 1$), el estado puro se reduce y da lugar a una mezcla. En efecto la matriz de densidad inicial de estado puro:[35]

$$\rho = |\Psi\rangle \langle\Psi| = \frac{1}{1 + |\lambda|^2} \Big(|+\rangle_1 |-\rangle_2 + \lambda |-\rangle_1 |+\rangle_2 \Big) \Big(\langle +|_1 \langle -|_2 + \lambda^* \langle -|_1 \langle +|_2 \Big)$$

se reduce con $\bar{\lambda} = 0$, $|\lambda|^2 = 1$ a una que describe una mezcla:

$$\overline{\rho} \equiv \rho_{\text{red}} = \overline{|\Psi\rangle \langle\Psi|} = \tfrac{1}{2} \Big((|+\rangle \langle +|)_1 (|-\rangle \langle -|)_2 + (|-\rangle \langle -|)_1 (|+\rangle \langle +|)_2 \Big). \tag{6}$$

Con esta reducción ha desaparecido efectivamente el entrelazamiento y se recupera la localidad,

$$\overline{C_\alpha}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = -a_z b_z. \tag{7}$$

El estado $|\Psi\rangle$ es entrelazado para cualquier valor de $\lambda \neq 0$. Lo anterior muestra que sólo $\lambda = 0$ (o $\bar{\lambda} = 0$) (no entrelazamiento real o efectivo) garantiza la localidad de la correlación de los espines. Verificamos así que la responsabilidad de la no localidad recae en el entrelazamiento de los estados entre partículas.

[35] Las mezclas estadísticas se estudian en el capítulo 21.

Problemas

15. 1. Demuestre que

$$[\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \hat{J}_i] = 0,$$

$$[\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{J}}^2] = [\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0.$$

15. 2. En el problema 12.17 se demuestra que todas las funciones analíticas de las matrices de Pauli pueden reducirse a expresiones lineales de ellas y de la matriz unidad 2×2. Dé esta forma a las siguientes expresiones:

$$(1+\sigma_x)^n, \qquad (1+\sigma_x)^{1/2}, \qquad (a\sigma_x + b\sigma_y)^2;$$

$$\sigma_x^{-k}, \qquad (a+\sigma_x)^{-1}, \qquad (a\neq 1).$$

15. 3. Demuestre detalladamente que

$$e^{i\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\theta} = \cos\theta + i\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,\mathrm{sen}\,\theta.$$

15. 4. Demuestre que no existe matriz de dimensión 2×2 distinta de cero, que anticonmute con las tres matrices de Pauli.

15. 5. El operador que realiza una rotación de un espinor por un ángulo θ alrededor del eje $\hat{\mathbf{n}}$ está dado por la ecuación (15.11) y es $\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(\theta) = e^{-\frac{i}{2}\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\theta}$. Demuestre que

a) $\hat{T}^{\dagger}_{\hat{\mathbf{n}}}\hat{\sigma}\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}} = \hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}) - \hat{\mathbf{n}}\times(\hat{\mathbf{n}}\times\hat{\sigma})\cos\theta + \hat{\mathbf{n}}\times\hat{\sigma}\,\mathrm{sen}\,\theta$;

b) las relaciones de conmutación de las matrices de Pauli son suficientes para garantizar que el operador $\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}$ con la propiedad *a)* representa una rotación.

15. 6. Construya los espinores que son eigenfunciones del operador

$$\hat{S} = \hat{S}_x\cos\theta + \hat{S}_y\,\mathrm{sen}\,\theta$$

y demuestre que sus eigenvalores son ± 1. Aplique su resultado a los casos particulares $\theta = 0,\ \frac{\pi}{2},\ \pi,\ 2\pi$.

$$\left(\text{Solución}:\ \lambda = 1: \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} \\ e^{i\theta/2}\end{pmatrix};\quad \lambda = -1: \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} \\ -e^{i\theta/2}\end{pmatrix}.\right)$$

15. 7. Dado el espinor $(1/\sqrt{5}\quad 2i/\sqrt{5}\,)^{\mathrm{T}}$ construya la matriz $\hat{T}$ que gira en torno:

a) al eje Oz,

b) al otro eje apropiado, de tal manera que el estado quede descrito por el espinor $(1\quad 0)^{\mathrm{T}}$.

15. 8. Resuelva la ecuación de Pauli para la partícula libre. ¿Cuáles son las cantidades que se conservan?

15. 9. Sea $\Psi = (\psi_1\quad \psi_2)^{\mathrm{T}}$ una solución de la ecuación de Pauli para cierto problema. Muestre que las componentes ψ_1 y ψ_2 satisfacen un sistema de dos ecuaciones diferenciales lineales acopladas. Muestre que en caso de que exista un campo magnético uniforme, los términos que acoplan a las ecuaciones dependen de B_x y B_y, por lo que si el campo magnético se orienta sobre el eje Oz, ambas componentes se desacoplan, describiendo una los estados con espín hacia arriba, y la otra, aquellos con espín hacia abajo. ¿Se puede usar esta observación para simplificar el problema cuando el campo uniforme está orientado en una dirección arbitraria?

15. 10. Demuestre que si el campo magnético sólo varía con el tiempo, la función de onda de Pauli puede factorizarse en una parte espacial que satisface la ecuación de Schrödinger sin campo magnético y una parte espinorial $|\chi\rangle$, solución de la ecuación

$$i\hbar\frac{\partial\,|\chi(t)\rangle}{\partial t} = \mu_0(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B})\,|\chi(t)\rangle\,.$$

15. 11. Demuestre que

$$\langle JJ|\hat{S}_z|JJ\rangle = \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2(J+1)}.$$

Observe que si este resultado se sustituye en la expresión (A) de la nota al pie 10, se reproduce la ecuación (15.36) directamente. *Sugerencia:* demuestre primero que $\hat{\mathbf{J}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = (\hat{J}_z+1)\hat{S}_z + \hat{S}_-\hat{J}_+ + \hat{J}_-\hat{S}_+$, en unidades $\hbar = 1$.

15. 12. Muestre que, en la corrección relativista a la energía cinética del electrón de un átomo hidrogenoide, la masa que aparece en el término $-p^4/8m^3c^2$ es la masa del electrón, y no la masa reducida.

15. 13. Demuestre que la corrección a la energía de un átomo hidrogenoide cuyo núcleo se modela como una esfera de radio R_N con distribución uniforme de carga, está dada por

$$\delta E = \frac{2}{5}\frac{Z^4e^2R_N^2}{a_0^3n^3}\delta_{l0}.$$

Observación: en la región nuclear se puede hacer la aproximación $|\psi(r)|^2 \simeq |\psi(0)|^2$.

15. 14. Calcule los efectos relativistas y del acoplamiento espín-órbita sobre la energía de un oscilador armónico tridimensional isotrópico.

15. 15. Supóngase un sistema de tres electrones. Podemos considerarlo compuesto por un electrón y un sistema de dos electrones, en tal forma que el espín total resulte de combinar el espín 1/2 del electrón suelto con el espín 0 del singulete o el espín 1 del triplete formado por la pareja, según ocurra. En el primero de estos casos se obtienen estados de tres electrones con espín total 1/2 (un doblete), mientras que en el segundo caso pueden obtenerse estados de tres electrones con espín total 3/2 (un cuadruplete) o con espín total 1/2 (un segundo doblete). Este argumento muestra que los $2^3 = 8$ diferentes productos de funciones de espín de un electrón que se producen con tres electrones se agrupan de manera natural en multipletes con $4 + 2 + 2 = 8$ estados de espín de tres electrones. De aquí se sigue que unas funciones deben poder expresarse en términos de las otras mediante combinaciones lineales. Compruebe que las siguientes ocho combinaciones lineales son ortonormales y corresponden a los valores propios de $\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1+\hat{\mathbf{S}}_2+\hat{\mathbf{S}}_3)^2$ y de $\hat{S}_3 = \hat{S}_{31}+\hat{S}_{32}+\hat{S}_{33}$ indicados (se puso $\hbar = 1$).

$$\begin{array}{cc} \text{Cuadruplete } S = 3/2 & \mathbf{S}^2 \quad S_3 \\ \\ |+\rangle\,|+\rangle\,|+\rangle & \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\Big(|+\rangle\,|+\rangle\,|-\rangle \;+\; |+\rangle\,|-\rangle\,|+\rangle \;+\; |-\rangle\,|+\rangle\,|+\rangle\Big) & \\ \frac{1}{\sqrt{3}}\Big(|+\rangle\,|-\rangle\,|-\rangle \;+\; |-\rangle\,|+\rangle\,|-\rangle \;+\; |-\rangle\,|-\rangle\,|+\rangle\Big) & \\ |-\rangle\,|-\rangle\,|-\rangle & \end{array} \left.\begin{array}{c} \\ +\frac{3}{2} \\ +\frac{1}{2} \\ \frac{15}{4} \\ -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{3} \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{c}\text{Primer doblete } S=1/2\\ \frac{1}{\sqrt{6}}\Big(|+\rangle|+\rangle|-\rangle \quad + \quad |+\rangle|-\rangle|+\rangle \quad - \quad 2|-\rangle|+\rangle|+\rangle\Big)\\ \frac{1}{\sqrt{6}}\Big(-|-\rangle|-\rangle|+\rangle \quad - \quad |-\rangle|+\rangle|-\rangle \quad + \quad 2|+\rangle|-\rangle|-\rangle\Big)\end{array}\right\} \begin{array}{cc}\frac{3}{4} & +\frac{1}{2}\\ & -\frac{1}{2}\end{array}$$

$$\left.\begin{array}{c}\text{Segundo doblete } S=1/2\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(-|+\rangle|+\rangle|-\rangle \quad + \quad |+\rangle|-\rangle|+\rangle\Big)\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(|-\rangle|-\rangle|+\rangle \quad - \quad |-\rangle|+\rangle|-\rangle\Big)\end{array}\right\} \begin{array}{cc}\frac{3}{4} & +\frac{1}{2}\\ & -\frac{1}{2}\end{array}$$

15.15 *bis* Al final de la subsección sobre la difracción de neutrones (15.5.3) se dice: "Se han obtenido resultados análogos estudiando efectos no locales sobre la polarización de los espines de los neutrones. Por ejemplo, si un haz tiene polarización total positiva sobre el eje Oz, y el otro negativa, cada superposición de haces a la salida del instrumento tiene el espín sobre el plano xOy. Si en estas condiciones se invierte el espín de una de las dos ramas mediante un campo magnético, el espín final tiene polarización *total* sobre el eje Oz". Demuestre que esto es así.

Problemas adicionales

15. 1. Vuelva a derivar la ecuación $e^{i\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\theta} = \cos\theta + i\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\,\mathrm{sen}\,\theta$ para el operador $\hat{F}(\theta) = e^{i\hat{\sigma}_z\theta}$ a partir de considerar los productos $\hat{F}\hat{F}^*$ y $\hat{F}^2$.

15. 2. Derive las ecuaciones de movimiento y la correspondiente forma del teorema de Ehrenfest para una partícula que se mueve en un campo magnético uniforme y constante.

15. 3. Construya las eigenfunciones del hamiltoniano

$$\hat{H}_\perp = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2\right) + \tfrac{1}{8}m\omega_c^2\left(x^2+y^2\right) + \tfrac{1}{2}\omega_c\hat{L}_z \equiv \hat{H}_{xy} + \tfrac{1}{2}\omega_c\hat{L}_z,$$

que son funciones propias de $\hat{H}_{xy}$ y $\hat{L}_z$. (Véase el problema (PXV.16).)

15. 4. Determine los valores propios de la energía de una partícula cargada (sin espín), que se mueve en un espacio ocupado por un campo eléctrico y uno magnético, ambos uniformes y constantes, cuyas direcciones son mutuamente perpendiculares.

15. 5. Determine las funciones propias del problema anterior.

15. 6. Determine exactamente el espectro energético de un oscilador isotrópico cargado (sin espín), inmerso en un campo magnético uniforme y constante.

15. 7. Un electrón se encuentra en un campo magnético con componentes

$$B_x = 0, \qquad B_y = -ky, \qquad B_z = B_0 + kz.$$

a) Obtenga las expresiones explícitas para $\hat{x}(t)$, $\hat{y}(t)$ y $\hat{z}(t)$ como funciones del tiempo (tomando en cuenta el momento magnético);

b) considerando que en el tiempo $t = 0$ el estado del electrón está descrito por la función de onda espinorial

$$\psi(t=0) = \begin{pmatrix}\alpha\\ \beta\end{pmatrix}\varphi(x,y,z)e^{ip_0x/\hbar},$$

determine el valor medio de las coordenadas y su dispersión en el tiempo t.

15. 8. Un electrón se encuentra en un campo magnético que varía con el tiempo según la ley

$$B_x = B \operatorname{sen}\theta \cos\omega t, \quad B_y = B\cos\theta\, \operatorname{sen}\omega t, \quad B_z = B\cos\theta.$$

En el tiempo $t = 0$ la proyección del espín en la dirección del campo es $+1/2$. Determine la probabilidad de que la partícula se encuentre en el estado de espín $-1/2$ en la dirección del campo en el tiempo $t > 0$.

Demuestre que (se toma $\hbar = 1$)

$$e^{-i\hat{J}_y\theta}\hat{J}_z e^{i\hat{J}_y\theta} = \hat{J}_z\cos\theta + \hat{J}_x \operatorname{sen}\theta,$$

$$e^{-i\hat{J}_z\theta}\hat{J}_x e^{i\hat{J}_z\theta} = \hat{J}_x\cos\theta + \hat{J}_y \operatorname{sen}\theta,$$

etc. Utilice estos resultados para mostrar que si ψ_m es función propia de $\hat{J}_z$, entonces $e^{-i\hat{J}_z\varphi}e^{-i\hat{J}_y\theta}\psi_m$ es función propia del operador

$$\hat{J}' = \hat{J}_x \operatorname{sen}\theta\cos\varphi + \hat{J}_y \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\varphi + \hat{J}_z\cos\theta$$

con el mismo valor propio.

15. 9. Demuestre que la ecuación de evolución del operador $\hat{\sigma}_2$ del problema (PXV.22) puede escribirse en la forma

$$\ddot{\hat{\sigma}}_2 + \omega_2^2\hat{\sigma}_2 = \frac{4B}{\hbar^2}\left(A\hat{\sigma}_1 + \Delta\hat{\sigma}_3\right), \quad \omega_2 = \frac{2}{\hbar}\sqrt{A^2+\Delta^2}.$$

Este resultado muestra, en particular, que para H_{12} real ($B = 0$) $\hat{\sigma}_2$ equivale a un oscilador de frecuencia ω_2, determinada tanto por la perturbación como por la distancia Δ entre los niveles no perturbados. La presencia del término B indica la aplicación de una excitación al oscilador.

15. 10. Tres partículas de espín $1/2$, colocadas en las esquinas de un triángulo equilátero, están descritas por el hamiltoniano de interacción

$$\hat{H} = \tfrac{1}{3}\lambda\left(\hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_2 + \hat{\sigma}_1\cdot\hat{\sigma}_3 + \hat{\sigma}_2\cdot\hat{\sigma}_3\right).$$

Enumere los niveles de energía y su degeneración.

15. 11. En el problema 15.7*b* se encontró que girando el espinor $(1/\sqrt{5} \quad 2i/\sqrt{5})^{\mathrm{T}}$ alrededor del eje Ox puede obtenerse el espinor $(1 \quad 0)^{\mathrm{T}}$. ¿Puede emplearse algún otro eje $\hat{\mathbf{n}}$ para efectuar la transformación $\hat{T}_{\hat{\mathbf{n}}}(1/\sqrt{5} \quad 2i/\sqrt{5})^{\mathrm{T}} = (1 \quad 0)^{\mathrm{T}}$?

15. 12. Demuestre que la traza del producto de cualquier par de componentes perpendiculares de $\hat{\mathbf{S}}$ para una partícula de espín S es cero.

15. 13. Evalúe la traza del cuadrado de cualquier componente de $\hat{\mathbf{S}}$ para una partícula de espín S.

15. 14. Considere el espinor

$$\chi(\theta,\varphi) = e^{-i\varphi/2}\cos\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + e^{i\varphi/2}\operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}.$$

Demuestre que un vector arbitrario $\mathbf{F} = F\left(\operatorname{sen}\theta\cos\varphi, \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\varphi, \cos\theta\right)$ se puede escribir en la forma

$$\mathbf{F} = F\chi^{\dagger}(\theta,\varphi)\hat{\sigma}\chi(\theta,\varphi),$$

en donde $\hat{\sigma}_i$, $i = 1, 2, 3$ son las matrices de Pauli. Compare con la ecuación $\langle\hat{\mathbf{S}}\rangle = (\hbar/2)\langle\hat{\sigma}\rangle = (\hbar/2)\mathbf{P} = (\hbar/2)\chi^{\dagger}\hat{\sigma}\chi$ (véase el problema PXV.18) para interpretar este resultado.

15. 15. * Utilice el resultado del problema anterior para demostrar que la ecuación clásica

$$\dot{\mu} = \omega_L \times \mu, \quad \omega_L = -ge\mathbf{B}/2mc$$

se transforma en la ecuación de Pauli para la precesión de un momento magnético en reposo en un campo magnético $\mathbf{B}$,

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\frac{ge\hbar}{4mc}\mathbf{B}\cdot\hat{\sigma}\chi.$$

15. 16. Derive detalladamente la ecuación (11) del problema ilustrativo 15.4.
15. 17. Derive detalladamente las ecuaciones (13) y (14) del problema ilustrativo 15.4.
15. 18. Derive detalladamente la función de Brillouin y pase al límite apropiado para obtener la fórmula de Curie-Langevin.

16. Sistemas de partículas iguales. Segunda cuantización

16.1. Degeneración de intercambio

En el capítulo anterior estudiamos algunos efectos del espín del electrón sobre el comportamiento de un sistema cuántico; todos ellos los pudimos tratar como perturbaciones de un sistema similar, pero sin espín. Esto podría inducir a pensar que los efectos del espín son meras correcciones que pueden no tomarse en cuenta dependiendo de la precisión del cálculo o de la observación que deseamos explicar. Esta conclusión es absolutamente errónea, pues el espín electrónico puede producir efectos fundamentales, esenciales en el comportamiento de un sistema, que no sólo son imposibles de tratar con métodos aproximados, sino que pueden ser —y son en muchos casos— los que determinan características cruciales como se comporta el sistema. En este capítulo prestaremos atención a efectos de esta naturaleza, que en conjunto llamaremos de *intercambio* por que se deben a la degeneración de intercambio, como veremos a continuación. La existencia de estos efectos es característica de los sistemas con varias partículas *iguales,* pues aparecen asociados al hecho de que en tal caso el sistema físico es invariante frente al intercambio de las partículas.

Aunque no estrictamente necesario para los propósitos que ahora nos ocupan, es conveniente iniciar nuestro análisis estudiando la estructura del hamiltoniano para el problema de varias partículas. Por "varias partículas" debemos entender en el presente contexto desde unas cuantas (como los varios electrones de un átomo a partir del He) hasta un número arbitrariamente grande (como las 10^{20} o más moléculas de un volumen macroscópico de gas); el análisis de este capítulo se aplica a todos los casos, a partir de dos.

Sea un sistema cuántico compuesto de N partículas (iguales o diferentes por el momento), las que pueden estar sujetas tanto a interacciones entre ellas (internas) como a campos externos. El hamiltoniano de este sistema es

$$\hat{H} = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i), \tag{16.1}$$

en donde U es el potencial total y depende de las coordenadas de todas las partículas. En la aproximación no relativista y en ausencia de campos magnéticos (que supondremos que es el caso), U no depende de los operadores de espín. En general,

podemos descomponer el potencial U en una parte debida a los campos externos y otra debida a las interacciones internas del sistema, como se hizo, por ejemplo, en la sección 13.1. Así, escribimos U en la forma

$$U(\mathbf{r}_i) = \sum_i V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V(\{\mathbf{r}_j\}, \mathbf{r}_i), \tag{16.2}$$

en donde V_i^{ext} es el potencial aplicado por los campos externos (gravitatorio, eléctrico, etc.) a la partícula i y depende sólo de la posición de ésta, mientras que V es el potencial de interacción interno y depende de las coordenadas de todas las partículas. Es fácil convencerse de que en realidad el potencial V depende sólo de las coordenadas relativas, es decir que podemos escribirlo, por ejemplo, en la forma

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_N). \tag{16.3}$$

Para convencernos de ello, desconectamos los campos externos, lo que no altera este potencial; pero ahora el sistema es cerrado y su momento total se conserva, es decir, el operador $\hat{\mathbf{P}}$ corresponde a una integral de movimiento y conmuta con el hamiltoniano. Como

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \sum_i \nabla_i, \tag{16.4}$$

$\hat{\mathbf{P}}$ conmuta con los términos de energía cinética de $\hat{H}$; luego, $\hat{\mathbf{P}}$ debe conmutar con V. Si escribimos V en la forma (16.3) se tiene que

$$\begin{aligned}[\hat{\mathbf{P}}, V] &= -i\hbar \sum_i \nabla_i V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3, \ldots, \mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_N) \\ &= -i\hbar(V' - V' + V' - V' + \cdots + V' - V') = 0,\end{aligned}$$

y $\hat{\mathbf{P}}$ se conserva para cualquier función V. De hecho, el resultado es obvio, pues se reduce a exigir que el hamiltoniano $\hat{H}$ para un sistema no actuado por campos externos sea invariante frente a translaciones arbitrarias del origen de coordenadas; luego V no puede depender sino de distancias internas, relativas.

Con frecuencia el potencial de interacción se separa a su vez en los términos que dependen de las coordenadas de dos, tres, ..., partículas,

$$V = \sum_{i>j} V_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i>j>k} V_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots \tag{16.5}$$

$V_{ij}^{(2)}$ representa la energía mutua entre parejas de partículas, $V_{ijk}^{(3)}$ es la energía debida a las interacciones entre tríos de partículas, y así sucesivamente. Sin embargo, en este curso no tendremos oportunidad de tratar sino interacciones entre parejas de partículas.

Supongamos ahora que todas las partículas del sistema son iguales; el hamiltoniano (16.1) se transforma, en este caso, en

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \hat{H}_i(\mathbf{r}_i) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_N), \tag{16.6}$$

en donde $\hat{H}_i(\mathbf{r}_i)$ es el hamiltoniano de una partícula (escrito para la partícula i) que se mueve en el potencial común V^{ext} (el mismo para todas las partículas). Como el hamiltoniano de interacción depende sólo de las distancias entre partículas, al intercambiar cualquier pareja de ellas, tales distancias no cambian y la expresión (16.6) no se modifica (cambia sólo el orden en que aparecen los términos). Concluimos que el hamiltoniano de un sistema de partículas iguales es invariante frente a la permutación de cualquier pareja de ellas.[1] En términos formales, tenemos que si $\hat{P}_{ij}$ es el operador que intercambia las partículas i y j, el hamiltoniano $\hat{H}_P$ con las partículas permutadas es (véase la ecuación (9.49)) $\hat{H}_P = \hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{-1}$; de la condición de invariancia $\hat{H} = \hat{H}_P$ se sigue entonces que $\hat{H} = \hat{P}_{ij}\hat{H}\hat{P}_{ij}^{-1}$, es decir, que $\hat{P}_{ij}$ y $\hat{H}$ conmutan

$$\hat{P}_{ij}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_{ij}. \tag{16.7}$$

Esto significa que es posible construir eigenestados simultáneos de $\hat{H}$ y $\hat{P}_{ij}$. Es obvio que no cualquier eigenfunción de $\hat{H}$ es automáticamente eigenestado de $\hat{P}_{ij}$; precisamente construir ciertas de estas eigenfunciones constituye el objetivo central de esta sección. Pero antes de pasar a este problema, conviene obtener algunos resultados preparatorios.

Al actuar el operador de intercambio de partículas i y j sobre una función, intercambia todas las coordenadas de las partículas i y j, incluyendo, como es evidente, las variables espinoriales. Si denotamos con $\xi_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ el conjunto de variables espaciales y espinoriales de la partícula i podemos escribir, por ejemplo,

$$\hat{P}_{12} f(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots) = f(\xi_2, \xi_1, \xi_3 \dots), \tag{16.8}$$

y así sucesivamente. Los eigenvalores de $\hat{P}_{ij}$ se determinan fácilmente como sigue. Si $\Psi = \Psi(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots)$ es una eigenfunción de $\hat{P}_{ij}$, de la ecuación de valores propios

$$\hat{P}_{ij}\Psi = \lambda_{ij}\Psi \tag{16.9}$$

se sigue que

$$\hat{P}_{ij}^2\Psi = \lambda_{ij}P_{ij}\Psi = \lambda_{ij}^2\Psi = \Psi.$$

La última igualdad se sigue del hecho de que al intercambiar dos veces sucesivas las partículas i y j, se retorna a la situación original. En consecuencia

$$\lambda_{ij} = \pm 1. \tag{16.10}$$

Este resultado muestra que las eigenfunciones del operador de intercambio $\hat{P}_{ij}$ son invariantes ante la permutación de las partículas i y j (cuando $\lambda_{ij} = 1$) o cambian de signo ante tal intercambio. En el primer caso se dice que la función de onda es simétrica y en el segundo, que es antisimétrica (respecto a las partículas i y j). Si

[1] Estamos suponiendo que podemos colocar etiquetas a las partículas que permiten identificarlas y numerarlas. Esta hipótesis no es tan libre de objeciones en el caso cuántico como podría parecer a primera vista, pues la descripción (estadística) cuántica es ajena a toda noción de trayectoria, por lo que carece de sentido directo etiquetar las partículas. Se infiere de aquí que la única descripción consistente de partículas iguales es una que no las identifique, sino que las trate con plena equivalencia, como se verá más adelante. Aquí subyace la razón de que en la teoría cuántica sólo aparecen estadísticas cuánticas, es decir, las basadas en la indistinguibilidad (en realidad, *indiferencia* estadística) de las partículas.

para $t = 0$ la función de onda es S (simétrica) o A (antisimétrica), esta propiedad se conservará para toda t, puesto que λ es una integral de movimiento.

Está claro que la función de onda obtenida después de la permutación corresponde a la misma energía que Ψ, al menos porque $\hat{P}\Psi$ es simplemente la misma, salvo por un cambio de signo a lo sumo; o, más en general, porque la operación consiste en intercambiar partículas iguales, lo que equivale a intercambiar etiquetas sin modificar por lo demás el sistema. Físicamente, no se ha hecho nada. Por lo tanto, asociado a la invariancia del hamiltoniano ante permutaciones aparece un nuevo tipo de *degeneración,* llamada *de intercambio*, que consiste en que todas las eigenfunciones de $\hat{H}$ obtenidas por el intercambio de parejas de partículas iguales son degeneradas. Es conveniente precisar las ideas con un ejemplo sencillo.

Consideremos el caso de tres partículas, que llamaremos en *algún* orden 1, 2, 3, dos de ellas en el estado 1 con energía E_1 y la otra en el estado 2 con energía E_2. La energía del sistema es $E = 2E_1 + E_2$. Sin embargo, el vector de estado, aunque sabemos que pertenece al eigenvalor E, no está bien definido, pues si renumeramos las partículas en todas las posibles formas (aunque *no* distinguiremos entre las que tienen la misma energía E_1) obtendremos tres vectores *diferentes* $|E_1E_1E_2\rangle$, $|E_1E_2E_1\rangle$, $|E_2E_1E_1\rangle$ que describen el estado $|E\rangle$ obtenido uno del otro por mero intercambio de las partículas. El vector de estado más general es una combinación lineal arbitraria (normalizada) de estos tres vectores

$$|E\rangle = a|E_1E_1E_2\rangle + b|E_1E_2E_1\rangle + c|E_2E_1E_1\rangle.$$

Este vector de estado no tiene ninguna simetría definida frente al operador $\hat{P}_{12}$, por ejemplo, para a, b, c arbitrarias y no cumple en general con la condición (16.9).[2] Pero es fácil construir estados simétricos ($\lambda_{12} = 1$) o antisimétricos ($\lambda_{12} = -1$) de $\hat{P}_{12}$; para ello basta tomar $b = c$, con a arbitraria en el primer caso,

$$|E\rangle_S = a|E_1E_1E_2\rangle + b(|E_1E_2E_1\rangle + |E_2E_1E_1\rangle) = \hat{P}_{12}|E\rangle_S,$$

y $c = -b$, con $a = 0$ en el segundo,

$$|E\rangle_A = b(|E_1E_2E_1\rangle - |E_2E_1E_1\rangle) = -\hat{P}_{12}|E\rangle_A.$$

El estado general se escribe ahora como una superposición de estados simétricos y antisimétricos,

$$|E\rangle = A|E\rangle_S + B|E\rangle_A.$$

[2] Cabe hacer una observación incidental. Este ejemplo muestra un fenómeno muy frecuente, que consiste en que la solución de una ecuación diferencial puede poseer *menos* simetrías que la ecuación que resuelve. En estos casos suele decirse que ha habido una *ruptura espontánea* de la simetría en cuestión (nótese el sentido metafórico del término "espontáneo"). Por ejemplo, la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno posee simetría esférica, pero sólo sus funciones propias correspondientes a estados s poseen esta simetría completa.

Un ejemplo más interesante, y que ayuda a aclarar el concepto de ruptura espontánea de una simetría, ocurre en un sistema ferromagnético a alta temperatura y que posee simetría esférica. Al bajar lentamente la temperatura más allá del punto de Curie, los espines en un principio desordenados se ordenan espontáneamente y el material adquiere cierta magnetización. En el sistema ha ocurrido una transición de fase que lo conduce a un estado con simetría axial en vez de la esférica inicial, o sea que la transición de fase viene acompañada de una reducción (ruptura) espontánea de simetría. La (matriz de) densidad (véase el capítulo 21) que describe el estado final posee menos simetría que el hamiltoniano (esféricamente simétrico).

La simetrización que acabamos de hacer respecto de la pareja 1-2 la podemos repetir respecto a las otras parejas 1-3 y 2-3. ¿Cuál de todas las posibilidades describe los estados estacionarios del sistema y cuáles son ellos?

La situación se hace aún más compleja por el hecho de que los diferentes operadores de intercambio de las partículas no necesariamente conmutan entre sí. Por ejemplo,

$$\hat{P}_{13}\hat{P}_{12}\Psi(123) = \hat{P}_{13}\Psi(213) = \Psi(231), \tag{16.11}$$

pero

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{13}\Psi(123) = \hat{P}_{12}\Psi(321) = \Psi(312). \tag{16.12}$$

De aquí se sigue que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un sistema de partículas iguales no tienen en general simetría definida respecto al intercambio de cada pareja de partículas iguales. De alguna forma, en el caso general, se está tratando de manera diferente a entes iguales. Hay, sin embargo, dos casos excepcionales que merecen consideración especial y que pasamos a tratar a continuación.

La primera excepción es inmediata, pues ocurre cuando el sistema posee únicamente dos partículas, ya que entonces existe sólo un operador de intercambio y la función de onda es automáticamente simétrica o antisimétrica (o, en el lenguaje que usaremos, está simetrizada). Por la importancia de este resultado, es conveniente demostrarlo directamente. En el caso de dos partículas iguales se cumple que

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2) = \hat{H}(\xi_2, \xi_1), \tag{16.13}$$

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2)\Psi(\xi_1, \xi_2) = E\Psi(\xi_1, \xi_2). \tag{16.14}$$

Por la simetría del problema, podemos escribir la última ecuación en la forma equivalente que se obtiene al intercambiar las dos partículas iguales,

$$\hat{H}(\xi_2, \xi_1)\Psi(\xi_2, \xi_1) = E\Psi(\xi_2, \xi_1); \tag{16.15}$$

al sustituir aquí la ecuación (16.13), queda:

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2)\Psi(\xi_2, \xi_1) = E\Psi(\xi_2, \xi_1). \tag{16.16}$$

Para que el sistema de ecuaciones (16.14) y (16.16) sea consistente se requiere que

$$\Psi(\xi_2, \xi_1) = \lambda\Psi(\xi_1, \xi_2),$$

que es la ecuación (16.9) para este caso particular. Luego, en efecto, cuando dos partículas son iguales las eigenfunciones de $\hat{H}$ están siempre simetrizadas. En la demostración se ha supuesto que el estado no es degenerado; sin embargo, en caso de existir degeneración podemos tomar siempre las combinaciones simetrizadas $\Psi(\xi_1, \xi_2) + \Psi(\xi_2, \xi_1)$ y $\Psi(\xi_1, \xi_2) - \Psi(\xi_2, \xi_1)$ como base; luego la demostración es general.

Es ilustrativo ver un ejemplo concreto. Supóngase que las dos partículas iguales interactúan a través de un potencial central y que su espín es cero; podemos entonces escribir la función de onda en el sistema CM como el producto $\phi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ con $\mathbf{R} = {}^1\!/_2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$ y $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Está claro que $\mathbf{R}$ (y consecuentemente $\phi(\mathbf{R})$) es invariante frente a $\hat{P}_{12}$ mientras que $\mathbf{r}$ cambia de signo,

$$\hat{P}_{12}\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1) = \mathbf{R}, \tag{16.17a}$$

$$\hat{P}_{12}\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = -\mathbf{r}. \tag{16.17b}$$

Esto significa que el operador $\hat{P}_{12}$ equivale en este caso a la operación de inversión de las coordenadas internas respecto del origen, o sea, del operador $\hat{P}$ de paridad interna. Pero sabemos que para el problema central, $\hat{P}$ tiene el valor $(-)^l$ (véase la ecuación (12.55)), es decir, la función de onda es simétrica para momento orbital par y antisimétrica si l es impar.

El segundo caso excepcional, que es de gran importancia teórica, ocurre cuando la función de onda (de más de dos partículas) está totalmente simetrizada, es decir, cuando o bien es simétrica respecto del intercambio de *cada* par de partículas iguales (función de onda totalmente simétrica), o bien es antisimétrica frente al intercambio de *cada* par de partículas iguales (función de onda totalmente antisimétrica). Estas funciones de onda totalmente simetrizadas son al mismo tiempo funciones propias de *todos* los operadores de intercambio $\hat{P}_{ij}$ con el *mismo* eigenvalor; por lo tanto, cuando actúan sobre ellas, todos los operadores de intercambio conmutan. Por supuesto, los estados con todas las λ_{ij} iguales son los de máxima simetría que se pueden construir y los *únicos* que tratan a las partículas iguales de modo equivalente. No será una sorpresa que sean precisamente estas funciones las de mayor interés físico, como veremos en la próxima sección.

Es fácil construir las funciones de onda totalmente simetrizadas a partir de las $N!$ funciones de onda degeneradas $\Psi(\xi_i)$. En efecto, las funciones totalmente simétricas son

$$\Psi^S = C \sum_{P_k} \hat{P}_k \Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N), \tag{16.18}$$

en donde la suma corre sobre todas las posibles permutaciones P_k de las parejas de partículas iguales; C es la constante de normalización. La función de onda totalmente antisimétrica la construimos en forma análoga, pero alternando los signos de cada término de acuerdo con la paridad de la permutación. Más en concreto, si r_{P_k} es el número de parejas de partículas que deben intercambiarse para lograr la permutación P_k tendremos

$$\Psi^A = C \sum_{P_k} (-1)^{r_{P_k}} \hat{P}_k \Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N). \tag{16.19}$$

El coeficiente $(-1)^{r_{P_k}}$ es 1 cuando $\hat{P}_k$ es par y -1 cuando $\hat{P}_k$ es impar; por ello, si hacemos una permutación de cualquier pareja de partículas en (16.19), la paridad de $\hat{P}_k$ cambia y Ψ^A cambia de signo.

En general, las funciones de onda (16.18) y (16.19) son muy complicadas y es difícil decir algo más respecto de ellas sin particularizar. Sin embargo, hay un caso de gran importancia práctica en que se les puede expresar en forma más simple y explícita, que ocurre cuando la interacción entre las partículas es suficientemente pequeña como para considerarla una perturbación. En este caso, las funciones de onda no perturbadas corresponden a $V = 0$ y, según se sigue de la ecuación (16.6), el hamiltoniano se reduce a la suma de los hamiltonianos de una partícula, por lo que la función de onda de las N partículas se expresa como el producto de N eigenfunciones de una partícula:

$$\Psi(\xi_1, \xi_2 \ldots, \xi_N) = \psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2) \cdots \psi_{n_N}(\xi_N). \tag{16.20}$$

Éstas son las funciones de onda que deben simetrizarse o antisimetrizarse en este caso según las fórmulas (16.18) y (16.19). Dejamos para más adelante la determinación de los coeficientes de normalización.

16.2. Bosones y fermiones. Principio de exclusión de Pauli

Hasta el momento hemos visto que el problema de Schrödinger para N partículas iguales

$$\hat{H}(\xi_1, \xi_2 \ldots, \xi_N)\Psi(\xi_1, \xi_2 \ldots, \xi_N) = E\Psi(\xi_1, \xi_2 \ldots, \xi_N) \tag{16.21}$$

tiene $N!$ soluciones degeneradas (por intercambio) y hemos encontrado que de sus diferentes combinaciones lineales hay dos, las totalmente (anti)simetrizadas, que se singularizan por su alta simetría permutacional. Pero es posible enfocar este problema desde un ángulo un poco diferente. De hecho, como $\hat{H}$ es invariante ante las permutaciones de partículas iguales, la ecuación (16.21) es en realidad una forma muy abreviada de escribir $N!$ diferentes (aunque equivalentes) problemas de Schrödinger. Para ver mejor lo que esto implica nos reduciremos al caso de partículas no acopladas, cuya función de onda no simetrizada, solución de la ecuación (16.21), es la Ψ dada por la ecuación (16.20). Esta función de onda corresponde al caso en que la partícula que numeramos 1 (arbitrariamente) está en el estado n_1 con energía E_{n_1}, la partícula 2 está en el estado n_2 con energía E_{n_2}, etc. Paralelamente a este problema de Schrödinger tenemos el equivalente con $\hat{H}(1, 2, 3, \ldots)$ sustituido por $\hat{H}(2, 1, 3, \ldots)$, cuya función de onda es $\psi_{n_1}(\xi_2)\psi_{n_2}(\xi_1)\ldots\psi_{n_N}(\xi_N)$ y que corresponde al caso en que la partícula que numeramos 1 se encuentra en el estado n_2 con energía E_{n_2}, la 2 en el estado n_1 con energía E_{n_1}, etc. Puesto que la numeración de las partículas es un recurso puramente descriptivo, absolutamente accesorio a la situación física estudiada, estos estados son físicamente equivalentes, por lo que en una descripción estadística del sistema tendrán todos ellos la misma probabilidad. Esto significa que la amplitud que caracteriza a los $N!$ diferentes problemas de Schrödinger debe referirse *no* a la probabilidad de que la partícula 1 se encuentre en el estado n_1, la 2 en el n_2 y así sucesivamente, sino a la probabilidad de que *una* partícula (*cualquiera* de las N partículas equivalentes) del conjunto se encuentre en el estado n_1, otra (también cualquiera, pero diferente de la anterior) se encuentre en el estado n_2 y así sucesivamente, hasta ocupar todas las N partículas y los N posibles estados (iguales o diferentes). Esta función de onda es, claro está, la superposición con amplitudes de igual magnitud de cada una de las funciones de onda que se obtienen a partir de la ecuación (16.20) mediante una permutación de las partículas,

$$\Psi = C\sum_{P_k} \hat{P}_k a_{P_k} \psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2)\ldots\psi_{n_N}(\xi_N), \tag{16.22}$$

en donde, de acuerdo con las consideraciones anteriores, las a_{P_k} son coeficientes de módulo 1, es decir, factores de fase. *En particular,* las funciones de onda que son a su vez *eigenfunciones simultáneas del conjunto completo de operadores de intercambio* P_{ij} corresponden a I) $a_{P_k} = 1$ para el caso simétrico y II) $a_{P_k} = (-1)^{r_{P_k}}$ para el caso antisimétrico.

La naturaleza simplifica ahora considerablemente las cosas. Es un hecho empírico fundamental que, en la situación estacionaria de las $N!$ funciones de onda degeneradas (por intercambio) matemáticamente equivalentes, sólo se realizan en la naturaleza las totalmente simetrizadas o totalmente antisimetrizadas.[3] En otras

[3] La posibilidad de utilizar funciones de onda totalmente simetrizadas o antisimetrizadas fue considerada desde 1926 de manera independiente por Heisenberg y Dirac. Nótese que los estados que estamos construyendo son estados entrelazados de las N partículas, como los estudiados en la sección 15.5.

palabras, los estados estacionarios físicos son aquellos en los que *todas las parejas de partículas iguales desempeñan un papel equivalente y reciben un trato equivalente*. Esta observación podemos elevarla a la categoría de principio y enunciarlo demandando que partículas iguales tengan igual trato en la teoría. Este principio es inconsistente con una descripción en la cual la función de onda no es eigenestado simultáneo de *todos* los operadores de intercambio, pues se estaría privilegiando a algunas parejas de partículas respecto de otras. La única situación consistente con el principio de trato democrático es que todos los valores propios de $\{P_{ij}\}$ estén definidos, lo que ocurre sólo si todos son simultáneamente $+1$ o -1, como hemos visto.[4]

Pero hay aún dos posibilidades, pues la función de onda puede ser totalmente simétrica o totalmente antisimétrica respecto del intercambio de las parejas de partículas. Cuál de estas posibilidades se realiza dependerá del tipo de partículas iguales de que se trate. En concreto se encuentra que:

I. *a las partículas con espín entero corresponden funciones de onda totalmente simétricas* en el estado estacionario ($a_{P_k} = 1$). Estas partículas reciben el nombre genérico de *bosones,* entre los que se cuentan los piones (espín 0), los fotones (espín 1), etcétera;
II. *a las partículas con espín semientero corresponden funciones de onda totalmente antisimétricas* en el estado estacionario ($a_{P_k} = (-1)^{r_{P_k}}$). Estas partículas reciben el nombre genérico de *fermiones,* entre los que se cuentan los electrones, protones y neutrones (todos ellos con espín $1/2$), etcétera.

Esta correspondencia fundamental fue establecida por Pauli y no se conocen excepciones a ella, y se aplica no sólo a partículas elementales sino también a sistemas compuestos. Por ejemplo, los átomos y moléculas tendrán funciones de onda totalmente simétricas o antisimétricas dependiendo de que su espín total electrónico sea entero o semientero (de que sean bosones o fermiones), respectivamente. Dentro del marco de la mecánica cuántica no relativista esta propiedad debe considerarse como un postulado, no derivable de otros principios. El resultado general de Pauli mencionado en los incisos, conocido como *teorema espín-estadística,* se obtiene dentro de la teoría cuántica relativista de campos, e involucra postulados no contenidos en la mecánica cuántica.[5] En breve, podemos enunciar este resultado fundamental diciendo que *los únicos estados de un sistema estacionario de partículas iguales de espín s que se realizan en la naturaleza son aquellos cuya función de onda se*

[4] Que la solución final admita como fase sólo las posibilidades ± 1 lo podemos entender de varias otras maneras. Una de ellas, aplicable al caso unidimensional, es la siguiente. Con el intercambio una pareja de partículas en los estados $|\varphi_a\rangle$ y $|\varphi_b\rangle$ se transforma en una pareja en los estados $|u_a\rangle$ y $|u_b\rangle$, por lo que el estado inicial $|\varphi_a\varphi_b\rangle$ se transforma en $|u_a u_b\rangle$ o $|u_b u_a\rangle$. Como estos dos últimos estados son equivalentes, debe cumplirse que $|u_b u_a\rangle = e^{i\alpha}\,|u_a u_b\rangle$; repitiendo el intercambio de partículas se obtiene $|u_a u_b\rangle = e^{2i\alpha}\,|u_a u_b\rangle$, es decir, $e^{2i\alpha} = 1, e^{i\alpha} = \pm 1$. En la siguiente subsección se considera un argumento alternativo.

[5] De hecho, es usual considerar que no se conocen demostraciones de este teorema enteramente libres de objeciones, como la introducción de hipótesis no deseables, etc. Sólo en fechas muy recientes se ha propuesto una derivación no relativista de la relación espín-estadística, como consecuencia topológica asociada a la demanda de que cierta función de onda, que incluye espines, sea univaluada (véase M. V. Berry y J. M. Robbins, *Proc. Royal Soc. London* **A 453** (1997) 1771. Para una discusión amplia del tema, *cf.* I. Duck y E. C. G. Sudarshan, *Pauli and the Spin-Statistics Theorem,* World Scientific, Singapur, 1997).

transforma frente al intercambio de cualquier pareja de sus partículas conforme a la ley

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1,2,\ldots,i,\ldots,j\ldots,N) = (-1)^{2s}\Psi(1,2,\ldots,j,\ldots,i\ldots,N). \qquad (16.23)$$

Tomemos el caso de bosones, despreciando su interacción. La función de onda del sistema, que debe ser totalmente simétrica, está dada por la ecuación (16.22) con $a_{Pk} = 1$ (en el caso general, por (16.18)):

$$\Psi^S = C\sum_{P_k}\hat{P}_k\psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2)\ldots\psi_{n_N}(\xi_N). \qquad (16.24a)$$

Para determinar el coeficiente de normalización procedemos como sigue. Los estados n_j pueden ser iguales o diferentes; supóngase que hay N_1 partículas en el estado n_1, N_2 en el estado n_2 y así sucesivamente, con $N_1 + N_2 + \cdots = N$; las N_i así definidas son los *números de ocupación* y especifican totalmente el estado del sistema. El número de términos que contiene la función de onda totalmente simétrica es $N!/N_1!N_2!\ldots$, por lo que, considerando la ortonormalidad de las funciones $\psi_{n_j}(\xi_i)$, podemos escribir

$$\Psi^S = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots}{N!}}\sum_{P_k}\hat{P}_k\psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2)\ldots \qquad (16.24b)$$

Aquí, cada número de ocupación N_i puede tomar cualquier valor entre 0 y N, con la única restricción de que la suma de todos ellos sea N.

El caso de los fermiones es más interesante, pues para ellos deberemos tomar $a_{P_k} = (-1)^{r_{P_k}}$ (= 1 si la permutación es par, -1 si es impar); resulta

$$\Psi^A = C\sum_{P_k}(-1)^{r_{P_k}}\psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2)\ldots\psi_{n_N}(\xi_N); \qquad (16.25)$$

en el caso general, habría que usar la ecuación (16.19). Esta igualdad podemos escribirla como un determinante en la siguiente forma, que es enteramente equivalente,

$$\Psi^A = C\begin{vmatrix} \psi_{n_1}(\xi_1) & \psi_{n_1}(\xi_2) & \ldots & \psi_{n_1}(\xi_N) \\ \psi_{n_2}(\xi_1) & \psi_{n_2}(\xi_2) & \ldots & \psi_{n_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n_N}(\xi_1) & \psi_{n_N}(\xi_2) & \ldots & \psi_{n_N}(\xi_N) \end{vmatrix}. \qquad (16.26a)$$

Éste es el llamado *determinante de Slater*. Permutar dos partículas cualesquiera significa aquí intercambiar las correspondientes columnas, lo que, según se sigue de la teoría de determinantes, cambia el signo del determinante, es decir de Ψ, como debe ser. Pero observamos un nuevo fenómeno sumamente importante: si en (16.26*a*) hacemos iguales dos estados cualesquiera (por ejemplo, si tomamos $n_1 = n_2$), el determinante tendrá dos hileras iguales y se anulará. En palabras esto significa que no existe estado (estacionario de un sistema físico) en el cual dos (o más) fermiones iguales compartan los mismos números cuánticos. Este importante resultado es conocido como *principio de Pauli* o *de exclusión* y fue establecido por Pauli en 1925 como un principio general que permite, por ejemplo, entender la tabla

periódica de los elementos, como se dijo en la sección 15.1.[6] En otras palabras, Pauli fue capaz de inferir este principio a partir de un análisis de la estructura atómica y otros datos; nosotros lo habremos de usar más adelante precisamente para entender este problema y lo hemos usado antes para comprender la conductividad metálica (sección 7.6). Vemos que el principio de Pauli es un resultado particular de un principio más general, aquel que asigna funciones totalmente antisimetrizadas a todo sistema estacionario de fermiones. Aunque aquí aparece como consecuencia de principios más generales, se continúa llamándole *principio* a este importante resultado.

Del principio de Pauli (equivalentemente, de la total antisimetría de la función de onda) se sigue que cada número de ocupación de un fermión puede ser sólo 0 (estado desocupado) o 1 (estado totalmente ocupado). Por lo tanto $N_i! = 1$ (pues $0! = 1! = 1$) y la función de onda normalizada se obtiene poniendo en (16.26*a*)

$$C = \frac{1}{\sqrt{N!}}, \tag{16.26b}$$

como corresponde al caso en que se tienen $N!$ estados diferentes de pesos iguales. Nótese que la función de onda S se puede obtener con ayuda del determinante de Slater para la función de onda A, pero usando sólo signos + en el desarrollo.

16.2.1. Derivación alterna de las propiedades de (anti)simetrización total

Hemos llegado a la necesidad de describir los sistemas de N partículas iguales mediante funciones de onda totalmente simetrizadas o antisimetrizadas como las dadas por las ecuaciones (16.24) y (16.25); esto lo hemos hecho incorporando un nuevo principio a la teoría, que reconoce la existencia en la naturaleza de dos tipos fundamentales de corpúsculos, los bosones y los fermiones, y demandando que las funciones de onda de los primeros sean totalmente simétricas y totalmente antisimétricas las de los segundos. Dada la importancia de este resultado es conveniente añadir algunos argumentos que lo refuerzan, basados en lo posible en los propios principios de la mecánica cuántica.

Consideremos un sistema de N partículas iguales en un estado que podemos describir mediante la función de onda (16.20), cuando despreciamos las interacciones entre las partículas. La noción de que tal sistema se encuentra absolutamente aislado del resto de la naturaleza es una excesiva simplificación que no se da en la realidad. Lo que efectivamente sucede es que el contacto del sistema con el resto del universo, por débil que sea, perturba al sistema, lo que, dada la complejidad normal de esta perturbación, tenderá en todos los casos a poblar los estados degenerados que se obtienen de (16.20) con un simple reetiquetado de las partículas, pues la transición

[6] El principio de exclusión se aplica en general a todo sistema cuántico de fermiones iguales, desde átomos hasta gases, etc. Muchas propiedades de la materia son consecuencia de él. Por ejemplo, la impenetrabilidad de la materia se debe a que se requeriría una energía enorme para acercar suficientemente dos electrones en el mismo estado cuántico, que por este principio se repelen. Por supuesto, una situación de tal naturaleza no es estable.

Desafortunadamente, aún permanece oscuro mucho del contenido físico asociado al postulado de total (anti)simetrización y al principio de Pauli.

a cualquiera de ellos no demanda suministrarle al sistema energía alguna.[7] Luego, en la realidad la función de onda deberá ser de la forma

$$\Psi = \sum_{P_k} \hat{P}_k c_k \psi_{n_1}(\xi_1)\psi_{n_2}(\xi_2)\ldots\psi_{n_N}(\xi_N), \tag{16.27a}$$

en donde los coeficientes c_k van evolucionando conforme actúa la perturbación. En general, para una perturbación esencialmente independiente del tiempo deberemos esperar que el sistema evolucione hacia un estado estacionario, caracterizado por el hecho de que estos coeficientes adquieren un valor fijo. Para determinar este valor procedemos como sigue.

Puesto que las partículas son iguales es obvio que cada una de las componentes de la función de onda (16.27a) debe desempeñar un papel equivalente una vez alcanzada la estacionariedad, por lo que es de esperarse que las amplitudes c_k sean también equivalentes. En otras palabras, pudimos haber partido de cualquiera de las componentes de (16.27a) y hubiéramos alcanzado el mismo resultado, lo que sólo se logra con coeficientes c_k equivalentes. Un cálculo sencillo nos permite verificar esto, como sigue. Para simplificar la exposición consideraremos por el momento el caso de dos partículas, cuya función de onda la escribimos en la forma

$$\Psi = a\psi_n(\xi_1)\psi_m(\xi_2) + b\psi_m(\xi_1)\psi_n(\xi_2). \tag{16.27b}$$

Consideremos un operador $\hat{O}' \equiv \hat{Q}(1)\hat{R}(2)$, donde el primer factor opera sobre las variables ξ_1 y el segundo sobre ξ_2; su valor esperado es fácil de calcular y resulta

$$\langle\Psi|\,\hat{Q}(1)\hat{R}(2)\,|\Psi\rangle = |a|^2 Q_{nn}R_{mm} + |b|^2 Q_{mm}R_{nn} + a^*bQ_{nm}R_{mn} + ab^*Q_{mn}R_{nm}. \tag{16.27c}$$

Consideremos ahora el operador $\hat{O}'' \equiv \hat{R}(1)\hat{Q}(2)$, que es igual a $\hat{Q}(2)\hat{R}(1)$, pues ambos operadores actúan sobre espacios diferentes y necesariamente conmutan. Esto significa, en particular, que $\hat{O}''$ se obtiene de $\hat{O}'$ por intercambio de las dos partículas. El valor esperado de $\hat{O}''$ se obtiene de (16.27c) intercambiando Q y R, y resulta

$$\begin{aligned}\langle\Psi|\,\hat{R}(1)\hat{Q}(2)\,|\Psi\rangle &= \langle\Psi|\,\hat{Q}(2)\hat{R}(1)\,|\Psi\rangle \\ &= |a|^2 R_{nn}Q_{mm} + |b|^2 R_{mm}Q_{nn} \\ &\quad + a^*bR_{nm}Q_{mn} + ab^*R_{mn}Q_{nm}.\end{aligned} \tag{16.27d}$$

En la ecuación (16.27c) las variables de integración 1 y 2 que aparecen en el miembro de la izquierda son mudas, por lo que podemos intercambiar su nombre y escribir $\langle\Psi|\,\hat{Q}(1)\hat{R}(2)\,|\Psi\rangle = \langle\Psi'|\,\hat{Q}(2)\hat{R}(1)\,|\Psi'\rangle$, en donde Ψ' es la Ψ que se obtiene con el intercambio de a y b, según se sigue de (16.27b), con lo que queda en claro que las dos ecuaciones (16.27c) y (16.27d) son en efecto la misma. Comparándolas vemos que debe cumplirse que

$$|a|^2 = |b|^2, \qquad a^*b = ab^*. \tag{16.27e}$$

Poniendo $a = ce^{i\alpha}$, $b = ce^{i\beta}$, donde c es una constante real, la primera de estas ecuaciones se satisface idénticamente, mientras que la segunda da $e^{2i(\beta-\alpha)} = 1$, es decir,

$$\beta - \alpha = \pi n, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{16.27f}$$

[7] En la sección 17.4 se demuestra que aplicar una perturbación a un estado miembro de un conjunto degenerado conduce a que se pueblen estos estados degenerados.

Sin pérdida de generalidad podemos escoger $\alpha = 0$ (esto equivale a tomar la fase global de la función de onda como cero), por lo que se obtiene finalmente que $\beta = \pi n$, $e^{i\beta} = \pm 1$, es decir, las únicas combinaciones aceptables son la simétrica y la antisimétrica. El argumento es inmediatamente generalizable a un número arbitrario de partículas iguales.

Para mostrar que debe aplicarse la misma solución simétrica o antisimétrica a cada pareja de partículas basta considerar el caso más general, cuando la función de onda puede escribirse como una superposición de una parte simétrica y una antisimétrica:

$$\Psi = C_S \Psi^S + C_A \Psi^A. \tag{16.27g}$$

Consideremos ahora un operador genérico $\hat{Q}$ que sea invariante frente al intercambio de cualquier pareja de partículas; por ejemplo, el operador $x_i^k x_j^k \ldots$. Su valor esperado tiene la forma

$$\left\langle \hat{Q} \right\rangle = |C_S|^2 \left\langle \Psi^S \right| \hat{Q} \left| \Psi^S \right\rangle + |C_A|^2 \left\langle \Psi^A \right| \hat{Q} \left| \Psi^A \right\rangle + C_S^* C_A \left\langle \Psi^S \right| \hat{Q} \left| \Psi^A \right\rangle + C_A^* C_S \left\langle \Psi^A \right| \hat{Q} \left| \Psi^S \right\rangle . \tag{16.27h}$$

Está claro que $\langle \hat{Q} \rangle$ debe ser invariante frente al intercambio de la pareja de partículas considerada, como en efecto lo son los dos primeros términos del lado derecho. Sin embargo, como el tercero y cuarto términos cambian de signo frente a tal intercambio de partículas, dada la generalidad de $\hat{Q}$, la única posibilidad que resta es que se anulen los respectivos coeficientes, lo que a su vez requiere que se anule una de las cantidades C_A o C_S. En otras palabras, la propiedad de simetría o antisimetría frente al intercambio de parejas de partículas debe ser total, como habíamos antes concluido.

Resta el problema de determinar en qué casos debe adoptarse una u otra solución. Como ya se ha dicho, la mecánica cuántica no cuenta con herramientas para solventar este problema, por lo que a este nivel de descripción se le resuelve introduciendo el postulado que establece la conexión entre el espín y la estadística discutido previamente, es decir, identificando la existencia de los bosones y fermiones y postulando las reglas que rigen su correspondiente función de onda de entre las posibilidades recién derivadas.

16.2.2. Algunas consecuencias sobre la estadística

Supóngase un gas ideal de bosones en equilibrio; éste podría ser incluso, un "gas" de fotones. En un volumen elemental podríamos encontrar un número arbitrario de partículas en cada estado cuántico, lo que da al gas cuántico un comportamiento estadístico que lo caracteriza. Por ejemplo, en el caso electromagnético, en equilibrio se cumple la distribución de Planck y no la de Maxwell-Boltzmann, como ocurre con un gas clásico. La estadística que corresponde a este comportamiento se llama *estadística de Bose-Einstein,* pues fue propuesta por el matemático hindú S. N. Bose para los fotones y generalizada por Einstein para los bosones en 1924. De ahí el nombre genérico de bosones para las partículas que la satisfacen. Un caso extremo de esta distribución ocurre a temperaturas extremadamente bajas (del orden de millonésimas de Kelvin), pues a estas temperaturas las moléculas del gas se mueven muy lentamente y la longitud de onda de de Broglie asociada a este movimiento,

$\lambda = \hbar/p$, puede alcanzar dimensiones similares a las del recipiente. Esto conduce a que prácticamente todas las ondas de los átomos dentro del volumen se superpongan, estableciéndose con ello una alta correlación entre todas las moléculas del sistema. Cuando se alcanza la condición de total correlación se produce un *condensado de Bose-Einstein,* que es un estado con miles de moléculas altamente correlacionadas. En estas condiciones el gas manifiesta extraordinarios efectos macroscópicos de coherencia e interferencia, que han podido ser observados recientemente gracias al desarrollo de técnicas muy delicadas para producir las extremadamente bajas temperaturas requeridas.

Un gas ideal de fermiones en equilibrio (por ejemplo, de electrones) tiene un comportamiento estadístico muy diferente. Por un lado, cada fermión del sistema ocupa un estado cuántico diferente; por otro, si en (16.26a) hacemos $\xi_1 = \xi_2$, la función de onda se anula, es decir, la probabilidad de encontrar dos fermiones iguales con igual estado en un mismo sistema es nula. Todo esto hace que el comportamiento estadístico del gas de fermiones sea *sui generis.* A la estadística que siguen estos sistemas, descubierta por Enrico Fermi para un gas de electrones e independientemente por Dirac en 1926, se le llama *estadística de Fermi-Dirac.* Tuvimos oportunidad de estudiar algunas características básicas de ella en la sección 7.5 (véase la figura 7.7) y aplicarla al cálculo del calor específico de los metales.

Trataremos de poner un poco más en claro la idea de las diferentes estadísticas con un ejemplo simple. Supóngase un sistema que consta de dos partículas iguales que pueden encontrarse indistintamente en cualquiera de los estados n y m; también supondremos que podemos despreciar su interacción. Los posibles estados estacionarios de partículas independientes son cuatro,

$$\psi_{nn} = \psi_n(\xi_1)\psi_n(\xi_2), \tag{16.28a}$$
$$\psi_{nm} = \psi_n(\xi_1)\psi_m(\xi_2), \tag{16.28b}$$
$$\psi_{mn} = \psi_m(\xi_1)\psi_n(\xi_2), \tag{16.28c}$$
$$\psi_{mm} = \psi_m(\xi_1)\psi_m(\xi_2). \tag{16.28d}$$

Si el problema se refiriera a estados macroscópicos, los estados anteriores se contarían como cuatro casos posibles y diferentes, según los métodos de la mecánica estadística clásica, los que conducen a la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann. Regresando a la mecánica cuántica, supongamos que las partículas en cuestión son bosones; a partir de las funciones de onda (16.28) deberemos construir funciones de onda totalmente simétricas, lo que da tres posibles estados diferentes de dos bosones,

$$\psi^S_{nn} = \psi_{nn}, \tag{16.29a}$$
$$\psi^S_{nm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nm} + \psi_{mn}), \tag{16.29b}$$
$$\psi^S_{mm} = \psi_{mm}. \tag{16.29c}$$

Si, por el contrario, suponemos que las partículas son fermiones, deberemos construir a partir de las funciones de onda (16.28) las combinaciones totalmente antisimétricas, de las que sólo existe una:

$$\psi^A_{nm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{nm} - \psi_{mn}). \tag{16.30}$$

Esto muestra que para las condiciones dadas del problema, según la estadística de M-B existen cuatro estados diferentes, mientras que de acuerdo con la estadística de B-E existen tres estados diferentes y, finalmente, sólo uno según la estadística de F-D. Si atendemos únicamente a los casos en que las dos partículas de cada sistema se encuentran en un mismo estado m o n, vemos que ello ocurre en 2 de 4 casos (probabilidad relativa = $1/2$) en el caso de la estadística de M-B, en 2 de 3 casos (probabilidad relativa = $2/3$) para la estadística B-E y, finalmente, no ocurre (probabilidad relativa = 0) en el caso de F-D. De aquí se sigue que es más probable encontrar conglomerados de partículas en igual estado cuántico en un sistema que satisface la estadística de B-E, que lo que predice la estadística clásica. En cambio, en el caso de la estadística de F-D es aún menos probable que en el caso clásico de hecho resulta totalmente improbable. Este tipo de fenómenos se tiene en mente cuando se dice, por ejemplo, que bosones en un mismo estado "se atraen", mientras que fermiones en un mismo estado "se repelen" (recuérdese que "un mismo estado" implica espines paralelos). Estas interacciones efectivas (a las que retornaremos brevemente más adelante) se han introducido en la descripción anterior de manera fenomenológica, vía la simetrización total de las funciones de onda.[8] En otras palabras, concluimos que la introducción del principio de total (o máxima) simetrización es equivalente a la introducción de interacciones entre las partículas de cada sistema del ensemble, no contenidas explícitamente en el hamiltoniano. Lamentablemente, la mecánica cuántica se ha mantenido en el nivel puramente descriptivo, fenomenológico, sin inquirir sobre el origen físico profundo de estos fenómenos fundamentales. Una situación análoga la hemos encontrado, por ejemplo, en la teoría del acoplamiento de momentos angulares, según la cual los estados estacionarios tienen siempre momento angular entero o semientero. Físicamente, éste puede ser el caso sólo si aceptamos la existencia de interacciones entre los momentos angulares, tales que las reglas de cuantización sean sus consecuencias naturales cuando se alcanza la situación estacionaria.

Como hemos visto, el hecho de que las funciones de onda sean sumas A o S de varios términos introduce correlaciones entre las posiciones y movimientos de las partículas de cada sistema, aun cuando cada uno de los términos por separado sea un producto de factores no correlacionados. Por ejemplo, para la función de onda de dos partículas (consideramos sólo su parte orbital),

$$\Psi_{nm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \lambda\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)\right], \quad \lambda = \pm 1; \tag{16.31}$$

el primer término corresponde al caso en que la densidad de partículas es

$$|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2 = \rho_n(\mathbf{r}_1)\rho_m(\mathbf{r}_2),$$

es decir, está dado por el producto de las densidades de probabilidad $\rho_n(\mathbf{r}_1)$ y $\rho_m(\mathbf{r}_2)$ y describe, por tanto, una situación en que las dos partículas 1 y 2 son estadísticamente independientes y con movimientos no correlacionados. Sin embargo, la densidad que corresponde a la función de onda (16.31), $\rho_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2$,

[8] El término "fenomenológico" recalca el hecho de que la (anti)simetrización es un procedimiento para introducir efectos dinámicos (atracción o repulsión efectivas) y correlaciones entre partículas iguales, sin explicitar la causa de tales efectos, que permanece oculta. En conexión con esta discusión, véanse los problemas ilustrativos al final del capítulo.

no es más el producto de dos densidades (no es factorizable), por lo que los movimientos de ambas partículas resultan correlacionados.[9] Explícitamente esta densidad es

$$\rho = \tfrac{1}{2}\left[|\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_m(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_n(\mathbf{r}_2)|^2\right] + \tfrac{1}{2}\lambda\left[\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m^*(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2)\psi_n^*(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n^*(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)\psi_m^*(\mathbf{r}_2)\right].$$

De ser únicos, los dos términos en el primer corchete, es decir

$$\tfrac{1}{2}\rho_n(\mathbf{r}_1)\rho_m(\mathbf{r}_2) + \tfrac{1}{2}\rho_m(\mathbf{r}_1)\rho_n(\mathbf{r}_2),$$

tendrían una lectura inmediata, pues corresponden a la situación en que en la mitad de los casos la partícula que etiquetamos como 1 es la que se encuentra en el estado n, mientras que la 2 ocupa el estado m; en la otra mitad de los casos las partículas (o los estados) se intercambian. Sin embargo las cosas son enteramente diferentes con los términos restantes, pues en ellos aparecen productos como $\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m^*(\mathbf{r}_1)$, que se refieren a una situación en que la misma partícula (la 1 en este caso) se encuentra simultáneamente en los estados n y m. Estos términos son llamados *de intercambio*. Luego en estados de este tipo cada una de las partículas *no* se encuentra en alguno de los estados cuánticos involucrados, sino que se trata de un nuevo estado en que cada una de ellas participa simultáneamente de alguna manera en todos (dos en el presente caso) los estados involucrados.[10]

En un estado como el descrito por la ecuación (16.31) y si $\hat{F} = \hat{F}(1)$ actúa sólo sobre el subespacio de la partícula 1, se obtiene para su valor medio

$$\langle\Psi_{nm}|\,\hat{F}(1)\,|\Psi_{nm}\rangle = \frac{1}{2}\int dx_1\,dx_2\Big(\psi_n^*(\mathbf{r}_1)\psi_m^*(\mathbf{r}_2) + \lambda\psi_m^*(\mathbf{r}_1)\psi_n^*(\mathbf{r}_2)\Big) \times \hat{F}(1)\Big(\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \lambda\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)\Big),$$

es decir, considerando la ortogonalidad de los estados n y m y que $\lambda^2 = 1$,

$$\langle\Psi_{nm}|\,\hat{F}\,|\Psi_{nm}\rangle = \tfrac{1}{2}\left(F_{nn} + F_{mm}\right).$$

Este resultado indica que la partícula 1 se encuentra en la mitad de los casos en el estado n y la otra mitad en el estado m. Sin embargo hemos visto que éste no es el caso, pues si consideramos una variable dinámica que involucre ambas partículas reaparecen los términos de intercambio. Por ejemplo, para el caso del producto $\hat{F}(1)\hat{G}(2)$ se obtiene

$$\langle\Psi_{nm}|\,\hat{F}(1)\hat{G}(2)\,|\Psi_{nm}\rangle = \tfrac{1}{2}\left[F_{nn}G_{mm} + F_{mm}G_{nn}\right] + \tfrac{1}{2}\lambda\left[F_{nm}G_{mn} + F_{mn}G_{nm}\right].$$

Algunos ejemplos interesantes al respecto se estudian en los problemas ilustrativos al final del capítulo. Para cerrar este análisis recordamos que las correlaciones generadas por la (anti)simetrización total (o el entrelazamiento de las funciones de una partícula, que es equivalente) no tienen análogo clásico y pueden conducir

[9] Un punto de vista interesante al respecto se propone en G. C. Ghirardi, A. Rimini, T. Weber y C. Omero, Nuovo Cim. **39B** (1977) 130.

[10] En la sección 15.5 se estudian con cierto detalle algunas propiedades básicas de los estados entrelazados.

fácilmente a la aparición de efectos no locales, como se discute con amplitud en la sección 15.5; de hecho, una parte muy importante, si no la más importante, de los problemas interpretativos de la mecánica cuántica está relacionada con estos estados, como ahí se muestra.[11]

16.3. Efectos de la estadística sobre el espectro energético

Es ilustrativo e importante ver cómo se manifiestan las correlaciones estudiadas en la sección anterior en los niveles de energía de un sistema atómico. Más adelante tendremos oportunidad de analizar efectos gruesos de la simetría de intercambio sobre el espectro; aquí trataremos de ver sólo cómo es que diferentes valores del *espín* total hacen que el sistema responda en forma distinta a una perturbación que *no* depende del espín. Consideremos un sistema de dos electrones, cuya interacción puede tomarse como una perturbación.[12] Las funciones de onda orbitales en ausencia de interacción son $\psi_n(r)$ y $\psi_m(r)$; la función de onda orbital totalmente simetrizada es

$$\psi_{\pm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_n(2)\psi_m(1) \pm \psi_n(1)\psi_m(2)\right). \tag{16.32}$$

La correspondencia entre el espín total y el signo en (16.32) la fijamos como sigue. La función de onda total es producto de la función orbital por la espinorial, pues, por hipótesis, el hamiltoniano no depende del espín; esta función debe ser antisimétrica

[11] En la literatura cuántica es común referirse a partículas idénticas como sinónimo de iguales y responsabilizar a su indistinguibilidad de la necesidad de introducir la (anti)simetrización total. De esta manera, es la *distinguibilidad* de las partículas clásicas la que conduce a la estadística clásica de M-B, y la *indistinguibilidad* de los corpúsculos cuánticos idénticos la que conduce a las estadísticas cuánticas, vía la simetrización o la antisimetrización del vector de estado. A esto se puede objetar con varios argumentos, entre los que se cuentan los siguientes.

a) El concepto de distinguibilidad se refiere a una capacidad del observador, por lo que puede introducir elementos subjetivos indeseables en la descripción física si no se procede con suficiente cuidado.

b) Se han encontrado multitud de sistemas macroscópicos y obviamente no cuánticos que satisfacen estadísticas que son un caso límite de la distribución de Planck. En tales casos no tiene sentido hablar de la indistinguibilidad de sus componentes (al menos en el sentido tradicional que se le da al término).

c) Hay situaciones en que la distinguibilidad de los componentes clásicos iguales es absolutamente irrelevante para los fines estadísticos, y el sistema, sin embargo, no satisface una estadística cuántica. Piénsese, por ejemplo, en la estadística hecha sobre la ocupación de las camas de los hospitales de una ciudad, caso en que sólo importa si un paciente ocupa una cama o no en un momento dado, siendo irrelevante *quién* la ocupa (nótese que se satisface el principio de exclusión: no más de un paciente por cama). Si en uno de los hospitales (o en todos, para el caso da lo mismo) se le antoja al director cambiar de un día para otro el uso de los pisos por las especialidades, la estadística no cambia en lo absoluto. Resulta que la disyuntiva, o bien los pacientes, aunque sean indistinguibles para los fines del estudio, conduce a leyes estadísticas clásicas por ser macroscópicos; o bien, su indistinguibilidad implica una estadística cuántica, la que deja con ello de ser exclusiva de los microsistemas (como parece ser el caso en algunas circunstancias, como ya se señaló).

Por este tipo de consideraciones, el concepto de (in)distinguibilidad no se maneja en el presente texto. En todo caso, parece más apropiado decir que dos partículas son *equivalentes* si su intercambio no produce mayor efecto en la función de onda que un cambio global de fase.

[12] Este cálculo se empleará en conexión con el estudio del átomo de He en el capítulo 18.

por tratarse de electrones, por lo que uno de sus factores debe ser simétrico y el otro, antisimétrico. A su vez, de las ecuaciones (12.127), (12.129) y (12.130) se sigue que las funciones de onda espinoriales para $S = 1$ son simétricas, mientras que por la ecuación (12.133) vemos que la función de onda espinoral para $S = 0$ es antisimétrica. Luego, el signo $-$ en (16.32) va con $S = 1$, mientras que el signo $+$ se asocia al estado de espín $S = 0$. Si se deseara, el signo $\pm$ en la ecuación (16.32) podríamos escribirlo como $(-1)^S$, que pone de manifiesto que ψ depende del espín total.

Sea ahora $V(|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|)$ el potencial de perturbación. Como este potencial conmuta con $\hat{P}_{12}$, la perturbación no mezcla estados de diferente simetría permutacional y podemos tratar el problema como si fuera no degenerado. Por lo tanto, a primer orden en teoría de perturbaciones la energía del estado orbital simétrico ($S = 0$) es

$$E_+ = E^{(0)} + \langle\psi_+|V|\psi_+\rangle, \tag{16.33}$$

mientras que para el estado con $S = 1$ se obtiene

$$E_- = E^{(0)} + \langle\psi_-|V|\psi_-\rangle. \tag{16.34}$$

En general, estos elementos de matriz son muy diferentes numéricamente, pues las funciones de onda simétrica y antisimétrica tienen valores totalmente diferentes en la región $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \approx 0$, en la cual suele ser importante el potencial de interacción. Es posible escribir la corrección como la suma de dos términos:

$$\langle\psi_\pm|V|\psi_\pm\rangle = J \pm K. \tag{16.35}$$

El término J está dado por

$$J = \int |\psi_n(\mathbf{r}_1)|^2|\psi_m(\mathbf{r}_2)|^2 V\, d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2 \tag{16.36}$$

y se le suele interpretar como el valor esperado del potencial de interacción cuando la partícula 1 (*no una* de las partículas) se encuentra en el estado n y la 2 en el m; como en efecto la partícula 1 no se encuentra en el estado n, etc., esta energía de interacción debe corregirse. La corrección, llamada energía de intercambio, está dada por el término K:

$$K = \int \psi_n^*(\mathbf{r}_1)\psi_m^*(\mathbf{r}_2) V \psi_n(\mathbf{r}_2)\psi_m(\mathbf{r}_1)\, d^3\mathbf{r}_1\, d^3\mathbf{r}_2. \tag{16.37}$$

La energía resulta:[13]

$$E_\pm = E^{(0)} + J \pm K. \tag{16.38}$$

Vemos que entre los estados con $S = 0$ y $S = 1$ existe una diferencia de energía de valor $2K$, efecto conocido como *desdoblamiento por intercambio* (véase el problema 16.3).

[13] Nótese que esta división de la energía de interacción en dos partes, J y K, aunque en términos matemáticos es cómoda, físicamente carece de sentido. En efecto, el cálculo debe realizarse con la probabilidad conjunta de que una partícula cualquiera se encuentre en el estado n y la otra en el m, independientemente de las etiquetas arbitrarias que utilicemos para numerar las partículas. Por lo tanto, carece de sentido físico interpretar por separado cualquiera de los términos de la expresión (16.35), aunque ello se haga con mucha frecuencia.

Es posible reescribir alternativamente los resultados anteriores como un efecto de acoplamiento efectivo entre los espines de los electrones, introduciendo el *operador de intercambio* (de Dirac):

$$\hat{V}_{\text{intercambio}} = -\tfrac{1}{2}K\left(1 + \frac{4\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{\hbar^2}\right). \tag{16.39}$$

En efecto, de la ecuación (15.81) tenemos que

$$\frac{4\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2}{\hbar^2} = 2S(S+1) - 3 = \begin{cases} -3 & \text{para } S = 0 \\ 1 & \text{para } S = 1 \end{cases} \tag{16.40}$$

y, por lo tanto, los eigenvalores del operador de intercambio son K para $S = 0$ y $-K$ para $S = 1$, en correspondencia con la ecuación (16.38).

Veremos ahora tres ejemplos adicionales de efectos gruesos sobre el espectro energético de un sistema compuesto producidos por la interacción de intercambio.

1. Sistemas de dos partículas iguales. Supóngase primero un sistema de partículas de espín nulo en un estado estacionario (piones, por ejemplo); su función de onda será totalmente simétrica. Por otra parte, de la discusión que se sigue a las ecuaciones (16.17) sabemos que la función de onda es simétrica sólo para un momento orbital par. Por lo tanto, las soluciones de l impar, aunque legítimas desde el punto de vista matemático, no se realizan en sistemas de bosones iguales de espín cero. En otras palabras, no todas las soluciones de la ecuación de Schrödinger que satisfacen las condiciones iniciales y de frontera requeridas son físicamente admisibles en este caso.

Supóngase ahora un sistema de dos partículas de espín $1/2$ (por ejemplo, electrones); el espín total puede ser 0 o 1. Para el caso de espín 0 (función de onda espinorial antisimétrica) la función de onda orbital es simétrica y corresponde a momentos orbitales pares. Para el caso de espín 1, concluimos análogamente que sólo pueden aceptarse las funciones de onda que corresponden a un momento orbital impar. En ambos casos sólo se realizan algunos de los niveles de energía que predice la ecuación de Schrödinger, dependiendo la selección del espín total, aun cuando la interacción no dependa del espín. Este ejemplo muestra que, en general, el espectro de un sistema atómico real depende de manera determinante de su espín total.

2. Sistemas de tres partículas iguales. Aunque aún simple de analizar, este sistema muestra ya las complicaciones que deben esperarse al tratar un problema estacionario de varias partículas iguales. Supondremos que es posible despreciar la interacción entre las partículas y veremos el caso unidimensional por simplicidad. Las funciones de onda orbitales no simetrizadas pueden expresarse entonces como el producto de tres funciones de onda de una partícula

$$\psi_{lmn}(x_1, x_2, x_3) = \psi_l(x_1)\psi_m(x_2)\psi_n(x_3) \tag{16.41}$$

y corresponden a la energía

$$E \equiv E_{lmn} = E_l + E_m + E_n. \tag{16.42}$$

Supongamos ahora que se trata de tres bosones de espín cero; se pueden presentar los siguientes casos:

I. $l = n = m$. La función de onda (16.41) es ya simétrica (se realiza) y corresponde a la energía $E = 3E_n$. En particular, éste es el caso del estado base del sistema.

II. $l = n \neq m$. El *único* estado físicamente realizable es

$$\psi^S_{nnm} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_{nnm} + \psi_{nmn} + \psi_{mnn}) \tag{16.43}$$

y corresponde a la energía $E = 2E_n + E_m$. En particular, éste es el caso del primer estado excitado del sistema.

III. l, n, m diferentes. El único estado totalmente simétrico que puede construirse a partir de los seis estados con degeneración de intercambio es

$$\psi^S_{nlm} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_{lnm} + \psi_{nml} + \psi_{mln} + \psi_{nlm} + \psi_{lmn} + \psi_{mnl}) \tag{16.44}$$

y le corresponde la energía $E = E_l + E_n + E_m$.

Supongamos ahora que se trata de tres fermiones de espín $1/2$. Además de la coordenada espacial x_i, $i = 1, 2, 3$, utilizamos la coordenada espinorial S_{3i} y al conjunto de variables (x_i, S_{3i}) lo denotamos con ξ_i. Podemos escribir las funciones de onda de una partícula (para hamiltonianos que no dependen del espín) como el producto de la función orbital $\psi_n(x_i)$ por la función de onda espinorial $\chi_\pm(S_{3i})$,

$$\psi^\pm_n(\xi_i) = \psi_n(x_i)\chi_\pm(S_{3i}). \tag{16.45}$$

La orientación del espín la denotaremos con a, b, c; por lo tanto, la función de onda no simetrizada es

$$\psi^{abc}_{lnm} = \psi^a_l(\xi_1)\psi^b_n(\xi_2)\psi^c_m(\xi_3). \tag{16.46}$$

La función de onda totalmente antisimétrica está dada por el determinante de Slater,

$$(\psi^{abc}_{nlm})^A = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi^a_l(\xi_1) & \psi^a_l(\xi_2) & \psi^a_l(\xi_3) \\ \psi^b_n(\xi_1) & \psi^b_n(\xi_2) & \psi^b_n(\xi_3) \\ \psi^c_m(\xi_1) & \psi^c_m(\xi_2) & \psi^c_m(\xi_3) \end{vmatrix}. \tag{16.47}$$

Mientras que los números cuánticos orbitales l, n, m pueden ser iguales o diferentes, los espinoriales a, b, c no pueden ser todos diferentes (pues sólo pueden tomar los valores ± 1); este hecho repercute profundamente en las características del espectro, como veremos a continuación.

I. $l = n = m$. Como necesariamente no menos de dos índices espinoriales son iguales, el determinante posee al menos dos hileras iguales y se anula. Por lo tanto, el principio de Pauli prohibe la realización de este estado.

II. $l = n \neq m$. La igualdad de l y n exige que a y b sean diferentes para que el determinante no se anule. Existen cuatro estados que satisfacen esta condición: $(+-+, +--, -++, -+-)$, que corresponden a la energía $E = 2E_n + E_m$; uno de estos estados sería, por ejemplo,

$$(\psi^{-++}_{nnm})^A = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi^{-++}_{nnm} + \psi^{+-+}_{mnn} + \psi^{++-}_{nmn} - \psi^{++-}_{mnn} - \psi^{+-+}_{nnm} - \psi^{-++}_{nmn}). \tag{16.48}$$

Todos estos estados tienen proyección de espín $1/2$ y son doblemente degenerados. En particular, el estado base se encuentra entre ellos. De aquí concluimos que cuando el espín es diferente de cero, la función de onda orbital del estado base puede tener nodos.

III. l, n, m diferentes. Todas las posibles combinaciones de los índices espinoriales son aceptables, por lo que existen 2^3 estados degenerados, que corresponden a un cuadruplete de espín $3/2$ y dos dobletes de espín $1/2$ (véase el problema 15.15). Entre estos estados los hay con simetría definida respecto del intercambio de coordenadas espaciales o espinoriales por separado, como, por ejemplo, el siguiente estado totalmente simétrico en los índices espinoriales y antisimétrico en los índices orbitales:

$$(\psi^{+++}_{lnm})^A = \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi^{+++}_{lnm} + \psi^{+++}_{nml} + \psi^{+++}_{mln} - \psi^{+++}_{nlm} - \psi^{+++}_{lmn} - \psi^{+++}_{mnl}). \quad (16.49)$$

Hay estados que sólo son antisimétricos frente al intercambio simultáneo de ambos juegos de índices, tal como sucede en el caso II) anterior. La energía de estos estados es $E = E_l + E_n + E_m$.

3. Estado base de un sistema de N bosones o N fermiones independientes en un pozo infinito. Para simplificar, supondremos que el pozo, además de infinito, es rectangular y unidimensional, por lo que las funciones de onda de una partícula están dadas por la ecuación (3.31):

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{\pi n}{a} x, \quad (16.50)$$

y corresponden a la energía E_n (ecuación (3.28)):

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \equiv E_1 n^2. \quad (16.51)$$

Supongamos primero que se trata de N bosones que no interactúan entre sí. El estado base de este sistema corresponde a todas las partículas con $n = 1$ y la energía total es

$$E = NE_1; \quad (16.52)$$

la energía por partícula es simplemente

$$\frac{E}{N} = E_1. \quad (16.53)$$

Veamos ahora qué sucede cuando se trata de N fermiones de espín $1/2$. En este caso a cada valor de n corresponden sólo dos electrones (los dos posibles estados de espín $1/2$), por lo que en el estado base del sistema compuesto están ocupados todos los estados con n desde 1 hasta $N/2$. Por lo tanto, la energía del estado base está dada por la suma

$$E = 2E_1 \sum_{n=1}^{N/2} n^2 = \tfrac{1}{12} E_1 N(N+1)(N+2). \quad (16.54)$$

Para obtener este resultado se usó la fórmula

$$\sum_{k=1}^{n} k^2 = \tfrac{1}{6} n(n+1)(2n+1).$$

Si N es muy grande respecto de la unidad, podemos escribir con suficiente aproximación

$$E = \tfrac{1}{12} E_1 N^3. \tag{16.55}$$

La energía media por partícula puede ser ahora considerablemente mayor que E_1, pues resulta proporcional al cuadrado del número total de partículas:

$$\frac{E}{N} = \tfrac{1}{12} E_1 N^2. \tag{16.56}$$

Vemos que, en un sistema de fermiones en su estado base, están ocupados todos los niveles desde el estado base hasta el que corresponde a $n = N/2$. Como se explicó en la sección 7.5, la energía de este último nivel es la llamada energía de Fermi, que aquí resulta

$$E_F \equiv E_{\frac{N}{2}} = \tfrac{1}{4} E_1 N^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \rho^2. \tag{16.57}$$

La última igualdad se escribió para el problema unidimensional, con la densidad de fermiones ρ definida como $\rho = N/a$ (*cf.* la ecuación (7.68) que se aplica al caso tridimensional). Como ejemplo físico de esta situación, cabe recordar el problema examinado en la sección 7.5, donde vimos que, en primera aproximación, puede considerarse que los electrones de conducción de un metal forman un gas de partículas que se mueven en un potencial común producido por toda la red. Un diagrama de energía de este metal a bajas temperaturas corresponde esencialmente al mostrado en la figura 7.6, que es el modelo de metal unidimensional a $T = 0$ que vimos en el capítulo 7. De acuerdo con el presente análisis, la curva de distribución de energía para los fermiones en el pozo a temperatura $T = 0$ es la mostrada en la figura 16.1 (*cf.* la figura 7.7). Al elevarse la temperatura la curva se redondea, pues los electrones excitados pasan a ocupar estados de mayor energía, desocupando estados de energía menor que la de Fermi. La distribución de partículas como función de la energía y de la temperatura se obtiene con las técnicas de la mecánica estadística, tomando en cuenta el principio de exclusión. Se obtiene que

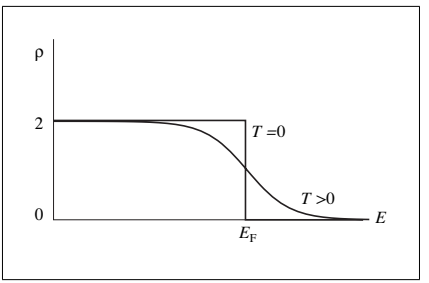

Figura 16.1. *Distribución de Fermi-Dirac para $T = 0$ y $T > 0$.*

$$\rho = \frac{2}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}, \tag{16.58}$$

que es la distribución de Fermi-Dirac.[14] Al comparar con la fórmula (9.84) que corresponde a una distribución de Bose-Einstein, vemos que la diferencia básica entre ellas es el signo del 1 en el denominador, aparte de que aquí $E_F \neq 0$. Para energías muy grandes comparadas con kT, ambas distribuciones tienden a la clásica de Maxwell-Boltzmann:

$$\rho \sim e^{-E/kT}, \quad E/kt \to \infty.$$

[14] Esta distribución se deriva más adelante (ecuación (16.90c)). Empleando otro procedimiento, un caso particular de la distribución de Fermi-Dirac se deriva en la sección 21.4.

Cuando $T = 0$, el exponencial de la ecuación (16.58) es cero si $E < E_F$, pero se hace infinito para $E > E_F$, por lo que la densidad de estados, constante hasta E_F, cae abruptamente a cero para esta energía, como se muestra en la figura 16.1. De aquí queda en claro que a muy bajas temperaturas (cercanas al cero absoluto), la energía de un metal es esencialmente independiente de su temperatura y corresponde a la energía del punto cero.

Para concluir esta discusión, es conveniente señalar que hemos estudiado sólo el caso en que las partículas del sistema son iguales. Cabría estudiar, por ejemplo, la transición entre este caso y el de partículas similares cuando los parámetros que las diferencian tienden continuamente a un valor común. Lamentablemente, estos temas han sido poco estudiados hasta la fecha y no se sabe mucho de ellos.[15]

*16.4. Método de segunda cuantización

Las funciones de onda totalmente simetrizadas o antisimetrizadas describen en forma correcta el comportamiento del sistema cuántico al cual se refieren, pero tienden a ser extraordinariamente complejas y de muy difícil manejo. Basta considerar un caso tan simple como el de tres partículas iguales, para el tratamiento de las cuales se requiere considerar seis (= 3!) componentes de la función de onda, para percibir la complejidad que pronto se alcanza. Pero además de esta dificultad práctica resulta que para muchos propósitos la función de onda así construida posee mucha información irrelevante o superflua, que, de ser eliminada, obviamente simplificaría la descripción. Un ejemplo puede ayudar a entender mejor este punto. Consideremos una función de onda de dos partículas, como la dada en la ecuación (16.31):

$$\Psi_{nm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \lambda\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)\right].$$

Con el lenguaje casi coloquial con el cual se acostumbra leer una función como esta, se dice que la partícula 1 comparte simultáneamente el estado n y el estado m, sin encontrarse específicamente en ninguno de ellos. De manera análoga, la partícula en el estado n, por ejemplo, comparte las posiciones $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, por lo que se dice que se encuentra en un estado *deslocalizado*. Sin embargo, lo que necesitamos en muchos casos es meramente la descripción de un sistema que contiene dos partículas iguales que cumplen tal o cual estadística y que comparten los estados n y m, digamos, y no más. Toda referencia a la distribución espacial resulta superflua en tales casos. El *método de segunda cuantización* que vamos a exponer a continuación conduce precisamente a una descripción sintética de los estados de varias partículas idénticas, lo que lo hace muy conveniente para la realización de cálculos más allá de lo más simple.

Es posible introducir directamente el método de segunda cuantización a partir, por ejemplo, de la experiencia adquirida con el estudio del oscilador armónico

[15] Al parecer, y en forma análoga a como sucede con la paradoja de Gibbs en la termodinámica de mezcla de volúmenes de gases iguales, hay una discontinuidad en el comportamiento de sistemas con partículas iguales o diferentes, por pequeña que sea la diferencia. Entre las escasas referencias al tema cuántico, son importantes los trabajos de V. L. Lyuboshitz y M. I. Podgoretskii, *Sov. Phys.* JETP **28** (1969) 469; **30** (1970) 100; **33** (1971) 5. Un trabajo de interés sobre el significado experimental del concepto de partículas idénticas, con referencias a trabajos anteriores, es R. Mairman, *Il Nuovo Cim* **18B** (1973) 110.

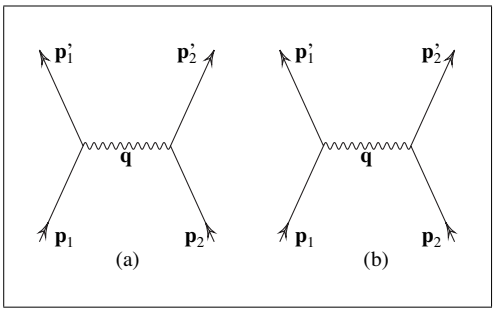

Figura 16.2. *En* (a) *se representa esquemáticamente la dispersión electrón-electrón por intercambio de un fotón. En* (b) *se hace ver que el mismo diagrama girado* 90^0 *describe un proceso de aniquilación de un par electrón-positrón y la ulterior creación de un par similar.*

en términos de los operadores de creación y aniquilación. Sin embargo, vamos a justificarlo aquí con un argumento derivado de la teoría cuántica de campos, aunque nuestra intención es aplicarlo sólo a la descripción de la ecuación de Schrödinger en segunda cuantización. En la teoría cuántica relativista de campos se demuestra que sólo se logra la consistencia interna de ésta si *todos* los campos están cuantizados. Esto incluye al campo de Dirac, que es el que describe los electrones relativistas. Como veremos en el capítulo 22, la ecuación de Dirac es la versión relativista de la ecuación de Pauli, es decir, la apropiada a un electrón relativista tomando en cuenta su espín.

Podemos entender cualitativamente la razón por la cual es necesario cuantizar el campo de Dirac. Para ello consideremos la dispersión de una pareja de electrones debida a que intercambian entre sí un fotón;[16] un diagrama esquemático de esta situación se da en la figura 16.2*a*, en la que las trazas rectas inferiores representan a los electrones iniciales y las superiores a los finales, mientras que la línea ondulada representa al fotón. Las letras y flechas describen el cuadrivector de energía y momento de cada partícula. En el diagrama el tiempo corre sobre un eje "vertical", de abajo hacia arriba. Si ahora hacemos una transformación de coordenadas, de tal manera que el resultado sea equivalente a girar 90° el diagrama, obtendremos la figura 16.2*b*. La lectura de esta figura, obtenida de una simple transformación de coordenadas, es sin embargo enteramente diferente de la del diagrama anterior. En este segundo diagrama existe un intervalo de tiempo durante el cual *no* hay fermiones; en otras palabras, la interacción entre los electrones que ocurre en el vértice inferior da lugar a su desaparición y a la creación de un fotón que se propaga durante un cierto tiempo, para dar lugar a su aniquilación y la creación de un nuevo par de partículas en su lugar. De hecho, la naturaleza de este diagrama difiere aún más profundamente de la del diagrama anterior, pues en el segundo caso ocurre un nuevo fenómeno, que consiste en que contiene dos partículas que se propagan hacia *atrás* en el tiempo. Un análisis cuidadoso de este tipo de diagramas permite verificar que las líneas que se propagan hacia el pasado representan en realidad antipartículas que se propagan correctamente hacia el futuro, por lo que en cada vértice de la figura 16.2*b* coinciden una partícula (electrón) y una antipartícula (positrón). Por lo tanto, este diagrama describe un *nuevo* proceso: la aniquilación

[16] El intercambio de un fotón entre dos electrones es la representación más elemental de la interacción coulombiana entre la pareja de electrones. Una descripción más precisa consideraría el intercambio de dos, tres, ..., fotones, e incluso eventos más complejos. Sin embargo, para muchos propósitos la consideración de un sólo fotón resulta suficiente.

de un par electrón-positrón con emisión de un fotón, y la ulterior transformación (aniquilación) de este fotón, que da lugar a la creación de un nuevo par electrón-positrón.

El ejemplo muestra que en una teoría relativista la existencia de procesos de dispersión implica la existencia de procesos de creación y aniquilación de partículas (y antipartículas). Como se ha visto con el ejemplo del oscilador armónico, los nuevos procesos que dan lugar a la aparición y desaparición de partículas pueden incluirse fácilmente en la teoría si se incorporan en ella los correspondientes operadores de creación y aniquilación. Pero esto implica cuantizar las amplitudes que describen a las partículas, es decir, a las funciones de onda. En otras palabras, se hace necesario cuantizar las ecuaciones que describen a (*todos*) los campos, en forma análoga a como se cuantizan las ecuaciones de Maxwell para describir un campo electromagnético constituido por fotones. Al aceptar esta descripción, los procesos mismos de dispersión se leen en términos de procesos de creación y aniquilación, lo que permite hacer una misma lectura y una misma descripción de todos los procesos de interacción. En efecto, desde este punto de vista, podemos releer el diagrama de la figura 16.2*a* considerando que en el vértice de la izquierda se aniquila el electrón entrante y se crea el electrón saliente (con energía-momento p_1 y p'_1, respectivamente), y que algo similar ocurre en el vértice de la derecha. En uno de estos vértices se crea el fotón, y desaparece en el otro, dependiendo de la dirección en que se oriente su flecha.

Como lo que se está cuantizando ahora son los campos que describen partículas cuánticas, a todo el proceso se le conoce como *teoría de segunda cuantización*. De hecho, la teoría cuántica de campos es una teoría de segunda cuantización.

Se puede aducir que no estamos trabajando con una teoría relativista, y que con la ecuación de Schrödinger no se dan procesos de creación y aniquilación de electrones, por lo que esta discusión parece irrelevante. En efecto, salvo lo último, esto es cierto. Pero hay un punto por considerar, y es que aunque no hay razón obligatoria para cuantizar el campo de Schrödinger, a éste también se le *puede* cuantizar. ¿Y qué significa cuantizar el campo de Schrödinger? Veremos que la cuantización del campo de Schrödinger conduce a la construcción de vectores de estado propios del hamiltoniano libres de información superflua, pero que contienen, por construcción, la estadística que satisfacen las partículas. Es más, a diferencia de los campos relativistas, el campo de Schrödinger puede cuantizarse indistintamente para que se satisfaga la estadística de B-E o la de F-D, por lo que con esta ecuación, una vez cuantizada, podemos describir tanto bosones como fermiones no relativistas. Esta libertad es otro de los bonos a favor de la teoría que vamos a desarrollar, y que no se da en el caso de los campos relativistas, los que aceptan en cada caso sólo un método de cuantización y la correspondiente estadística cuántica, ya que la posibilidad alternativa conduciría a contradicciones internas o a resultados inaceptables.

Es posible (y lo más común) construir la teoría de Schrödinger en segunda cuantización a partir de la experiencia adquirida con el uso de los operadores de creación y aniquilación del oscilador armónico, siguiendo la línea de las ideas presentadas al final de la sección 11.4 sobre la cuantización del campo de radiación. Sin embargo, vamos a construir aquí esta teoría partiendo de algunas consideraciones de carácter más general y que enriquecerán un poco nuestra visión de ella. Nuestro punto de partida es la observación, que no demostraremos aquí, de que la ecuación

de Schrödinger puede derivarse de una (densidad) lagrangiana, es decir, que existe una densidad lagrangiana cuyas ecuaciones de movimiento (las correspondientes ecuaciones de Euler-Lagrange) son la ecuación de Schrödinger y su adjunta. Si disponemos de una densidad lagrangiana (recuérdese que se trata de un sistema continuo, un campo, por lo que se requiere usar la densidad lagrangiana y no simplemente la lagrangiana), podemos utilizarla para construir la densidad de momento canónico conjugado a la coordenada generalizada del campo. Al utilizar este procedimiento, se encuentra que al tomar la función de onda $\psi(x,t)$ como coordenada generalizada, la densidad de momento canónico conjugado resulta $\pi(x,t) = i\psi^*(x,t)$. Como sabemos, el método de segunda cuantización transforma la función de onda en operador, y la relación anterior se convierte en $\psi(\mathbf{x},t) \to \hat{\psi}(\mathbf{x},t)$, $\pi(\mathbf{x},t) = i\psi^*(\mathbf{x},t) \to \hat{\pi}(\mathbf{x},t) = i\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x},t)$. Nuestro punto de partida será la regla de conmutación que satisface la pareja de variables canónicas conjugadas $\hat{\psi}(\mathbf{x},t)$ y $\hat{\pi}(\mathbf{x}',t')$. Sin embargo, como estas reglas de conmutación son diferentes para campos bosónicos y fermiónicos, estudiaremos ambos casos por separado.

16.4.1. Cuantización del campo de Schrödinger para bosones

La regla de conmutación entre las variables canónicas $\hat{\psi}(\mathbf{x},t)$ y $\hat{\pi}(\mathbf{x}',t)$ para un campo bosónico es la acostumbrada (tomamos $\hbar = 1$):

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x},t), \hat{\pi}(\mathbf{x}',t)\right] = i\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'),$$

o bien, en forma equivalente y completando,

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x},t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}',t)\right] = \delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}'). \tag{16.59a}$$

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x},t), \hat{\psi}(\mathbf{x}',t)\right] = 0, \qquad \left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x},t), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}',t)\right] = 0. \tag{16.59b}$$

Obsérvese atentamente que en cada uno de estos conmutadores ambos campos están calculados al *mismo* tiempo. Las reglas canónicas sólo valen para tiempos iguales, pues al evolucionar los campos bien puede suceder que unos pasen a depender de los otros. Por ejemplo, $\hat{\psi}(\mathbf{x}',t')$ puede depender de $\hat{\psi}(\mathbf{x},t)$ para $t' > t$, y ambos operadores dejan de ser independientes en general, es decir, de conmutar. Las ecuaciones (16.59) constituyen el postulado de cuantización de la teoría de campos bosónicos.

El campo cuantizado $\hat{\psi}(\mathbf{x},t)$ satisface la ecuación de Schrödinger:

$$i\frac{\partial\hat{\psi}(\mathbf{x},t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m}\nabla^2\,\hat{\psi}(\mathbf{x},t) + V(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x},t) \equiv \hat{\mathcal{H}}\hat{\psi}(\mathbf{x},t), \tag{16.60}$$

en donde debemos considerar el operador $\hat{\mathcal{H}}$ como una densidad hamiltoniana, más que como un hamiltoniano (el hamiltoniano se va a construir más adelante). Consideramos los estados propios $u_k(\mathbf{x})$ de $\hat{\mathcal{H}}$, de tal manera que

$$\hat{\mathcal{H}}u_k(\mathbf{x}) = E_k u_k(\mathbf{x});$$

estos estados constituyen una base ortonormal completa y nos permiten desarrollar el estado $\hat{\psi}$ en la forma

$$\hat{\psi}(\mathbf{x},t)=\sum_k \hat{a}_k u_k(\mathbf{x})e^{-iE_k t}. \tag{16.61}$$

Los coeficientes del desarrollo $\hat{a}_k$ tenemos que tomarlos como operadores para dar al campo la estructura de operador y están dados por

$$\hat{a}_k=\int u_k^*(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x},t)e^{iE_k t}\,d^3x. \tag{16.62}$$

Ahora, las reglas de conmutación (16.59) nos permiten determinar las reglas de conmutación que deben satisfacer los coeficientes $\hat{a}_k$. Usándolas y tomando en cuenta la ortonormalidad de la base $\{u_k(\mathbf{x})\}$ vemos que

$$\begin{aligned}\left[\hat{a}_k,\hat{a}_{k'}^\dagger\right]&=\int d^3x\int d^3x' u_k^*(\mathbf{x})u_{k'}(\mathbf{x}')e^{i(E_k-E_{k'})t}\left[\hat{\psi}(\mathbf{x},t),\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}',t)\right]\\&=\int d^3x u_k^*(\mathbf{x})u_{k'}(\mathbf{x})e^{i(E_k-E_{k'})t}=\delta_{kk'},\end{aligned}$$

es decir,

$$\left[\hat{a}_k,\hat{a}_{k'}^\dagger\right]=\delta_{kk'}. \tag{16.63a}$$

Análogamente se obtiene que

$$[\hat{a}_k,\hat{a}_{k'}]=0,\qquad \left[\hat{a}_k^\dagger,\hat{a}_{k'}^\dagger\right]=0. \tag{16.63b}$$

Estas reglas de conmutación son precisamente las que esperábamos para campos bosónicos. De hecho, pudimos haber procedido al revés y *postular* las reglas (16.63) para de ellas *deducir* las reglas canónicas (16.59). Ambos procedimientos son equivalentes y es más cuestión de gusto que de principio cuál de los dos se elige.[17] Considerando lo aprendido en el capítulo 11, sabemos que las reglas recién derivadas asignan a los operadores $\hat{a}_k^\dagger$ y $\hat{a}_k$ el carácter de operadores de creación y de aniquilación para bosones, respectivamente, como lo verificaremos más adelante.

Estamos ahora en condiciones de determinar la regla de conmutación para el campo cuantizado para tiempos arbitrarios, con lo que generalizamos las ecuaciones (16.59). Para lograr esto basta hacer el siguiente cálculo, que ahora resulta directo:

$$\begin{aligned}\left[\hat{\psi}(\mathbf{x},t),\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}',t')\right]&=\sum_{k,k'}\left[\hat{a}_k,\hat{a}_{k'}^\dagger\right]u_{k'}^*(\mathbf{x}')u_k(\mathbf{x})e^{-iE_k t+iE_{k'}t'}\\&=\sum_k u_k^*(\mathbf{x}')u_k(\mathbf{x})e^{-iE_k(t-t')}.\end{aligned} \tag{16.64}$$

Pero éste es precisamente el desarrollo del propagador (la función de Green) de la ecuación de Schrödinger del problema considerado, como se comprueba al comparar

[17] En el problema ilustrativo 17.6 se aplica este mismo procedimiento para cuantizar el campo de radiación.

con la ecuación (5.22). Si aquí ponemos $t = t'$, la propiedad de completez de la base nos reconduce a las ecuaciones (16.59).

El hamiltoniano del sistema se define y determina de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x},t)\hat{\mathcal{H}}\hat{\psi}(\mathbf{x},t)\,d^3x = \sum_{k,k'} \int d^3x\, e^{i(E_k - E_{k'})t}\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} u_k^*(\mathbf{x})\hat{\mathcal{H}}u_{k'}(\mathbf{x})$$
$$= \sum_{k,k'} e^{i(E_k - E_{k'})t} E_{k'} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \int d^3x\, u_k^*(\mathbf{x}) u_{k'}(\mathbf{x}), \tag{16.65a}$$

lo que da

$$\hat{H} = \sum_k E_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \tag{16.65b}$$

Este resultado, que vale para cualquier potencial externo, describe el hamiltoniano como la energía de $N_k = \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \rangle$ partículas independientes (sin interacción entre ellas), cada una con energía propia E_k. Hemos obtenido así una descripción en términos de los estados del sistema, en vez de los modos del campo, como sucedió, por ejemplo, al cuantizar el campo de radiación. Al introducir los operadores de número

$$\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k, \tag{16.66}$$

vemos que todos ellos conmutan con el hamiltoniano y entre sí,

$$\left[\hat{N}_k, \hat{H}\right] = 0, \tag{16.67a}$$
$$\left[\hat{N}_k, \hat{N}_{k'}\right] = 0. \tag{16.67b}$$

Esto significa que los operadores $\hat{H}, \{\hat{N}_k\}$ constituyen un conjunto maximal de operadores conmutativos, y podemos utilizarlos para construir una base completa para la descripción del sistema. Esta base es el conjunto de eigenvectores simultáneos del hamiltoniano y de los operadores de número, y la denotaremos con kets de la forma $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$, cada uno de los cuales describe un estado de $n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$ partículas, con n_1 partículas en el estado 1, n_2 en el estado 2, etc.; cada una de estas n_k puede tomar cualquier valor 0, 1, 2, 3, ..., n. El conjunto de números $\{n_1, n_2, n_3, \dots | n = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots\}$ se conoce como una partición de n, y el conjunto de todas las particiones posibles representa el conjunto de posibles estados del sistema. El espacio construido con esta base se llama *espacio de Fock* o *espacio de números de ocupación,* la representación recibe el nombre de *representación de número* (de ocupación, se sobreentiende) y cada uno de sus vectores podemos construirlo utilizando la ecuación (11.44), para obtener:

$$|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle = \frac{1}{(n_1! n_2! \dots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2} \dots |0\rangle\,, \tag{16.68}$$

donde el ket $|0\rangle$, llamado *estado de vacío,* representa el estado en que todos los números de ocupación son nulos, es decir, sin partículas. Obsérvese la economía de la descripción, pues los estados $|n_1, n_2, n_3, \dots\rangle$ especifican sólo el número de

ocupación en cada eigenestado de energía. Puesto que no debe ser posible reducir ningún número de ocupación del estado de vacío, debe cumplirse que

$$\hat{a}_k \left|0\right\rangle = 0. \tag{16.69}$$

El ket $|n_k\rangle = (1/n_k!^{1/2})(\hat{a}_k^\dagger)^{n_k}|0\rangle$ es un estado propio normalizado de $\hat{H}$ que corresponde al valor propio de la energía $n_k E_k$, lo que conduce a interpretar este estado del campo como el que contiene n_k partículas en el eigenestado E_k. Como n_k es un entero positivo arbitrario, el comportamiento del sistema descrito por este ket es el típico de los bosones. De las propiedades de los operadores de creación y aniquilación se sigue que

$$\hat{a}_k \left|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots n_s, \ldots\right\rangle = \sqrt{n_k}\left|n_1, n_2, \ldots, n_k - 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle, \tag{16.70a}$$

$$\hat{a}_k^\dagger \left|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots n_s, \ldots\right\rangle = \sqrt{n_k + 1}\left|n_1, n_2, \ldots, n_k + 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle, \tag{16.70b}$$

$$\left\langle n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots n_s, \ldots\right| \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \left|n_1, n_2, \ldots, n_k, \ldots n_s, \ldots\right\rangle = n_k. \tag{16.70c}$$

Estos resultados explicitan a $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^\dagger$ y $\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$ como operadores de aniquilación, creación y número, respectivamente, de partículas en el estado k, cualquiera que sea el potencial común $V(\mathbf{r}_k)$ al que estén sujetas. En el caso particular $n_k = 1$, la ecuación (16.70c) se reduce a la condición de normalización. La demostración de estos resultados es inmediata; por ejemplo, la primera de las ecuaciones (16.70) se obtiene después de n_k pasos sucesivos como sigue:

$$\begin{aligned}
&\hat{a}_k|n_1, \ldots, n_k, \ldots n_s, \ldots\rangle \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \hat{a}_k \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \left|0\right\rangle \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \hat{a}_k \hat{a}_k^\dagger \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k - 1} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \left|0\right\rangle \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \left(\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + 1\right) \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k - 1} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \left|0\right\rangle \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k - 1} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \left|0\right\rangle \\
&\qquad + \frac{1}{\sqrt{n_k}}\left|n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^2 \hat{a}_k \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k - 2} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \left|0\right\rangle \\
&\qquad + \frac{2}{\sqrt{n_k}}\left|n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle = \ldots \\
&\quad = \frac{1}{(n_1! \ldots n_k! \ldots n_s! \ldots)^{1/2}} \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \ldots \left(\hat{a}_k^\dagger\right)^{n_k} \ldots \left(\hat{a}_s^\dagger\right)^{n_s} \ldots \hat{a}_k \left|0\right\rangle \\
&\qquad + \frac{n_k}{\sqrt{n_k}}\left|n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle \\
&\quad = \sqrt{n_k}\left|n_1, \ldots, n_k - 1, \ldots n_s, \ldots\right\rangle.
\end{aligned}$$

Una propiedad muy importante del ket $|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle$ es que es simétrico respecto del intercambio de cualquier pareja de partículas, como se sigue al aplicar

las reglas de conmutación. En efecto, el intercambio de una partícula en el estado 1 con una en el estado 2, por ejemplo, da, tomando en cuenta que $a_1^\dagger$ y $a_2^\dagger$ siempre conmutan:

$$\begin{aligned}
|n_1-1,1_2,1_1,n_2-1,n_3,\ldots\rangle &= \frac{1}{(n_1!n_2!\ldots)^{1/2}}\left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1-1}\hat{a}_2^\dagger\hat{a}_1^\dagger\left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2-1}\ldots\left|0\right\rangle \\
&= \frac{1}{(n_1!n_2!\ldots)^{1/2}}\left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1-1}\hat{a}_1^\dagger\hat{a}_2^\dagger\left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2-1}\ldots\left|0\right\rangle \\
&= \frac{1}{(n_1!n_2!\ldots)^{1/2}}\left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1}\left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2}\ldots\left|0\right\rangle \qquad (16.71)\\
&= |n_1,n_2,n_3,\ldots\rangle\,.
\end{aligned}$$

Esto muestra que el estado es invariante frente al intercambio de cualquier pareja de partículas, como era de esperarse tratándose de bosones. La total simetría de $|n_1,n_2,n_3,\ldots\rangle$ respecto del intercambio de parejas de partículas es consecuencia directa de la regla de conmutación (16.63*b*). Comprobamos de esta manera que la propiedad de simetrización total del vector de estado se obtiene de manera automática empleando el formalismo de segunda cuantización con conmutadores.

Vamos a establecer ahora la relación entre la presente descripción y la obtenida con anterioridad para un sistema de n partículas iguales con función de onda totalmente simetrizada. En otras palabras, demostraremos la equivalencia entre la representación de número y la teoría usual para n bosones iguales, sujetos al potencial común $V(\mathbf{x}_k)$, y *sin interacción* entre ellos. Para este propósito introducimos un vector que representa n partículas en el espacio de configuración (las $\mathbf{x}_k$ son puntos en el espacio, no coordenadas de partículas), como sigue:

$$|\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1,t)\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2,t)\ldots\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_n,t)\,|0\rangle\,. \qquad (16.72)$$

A partir de este vector construimos la siguiente amplitud de probabilidad de que las n partículas ocupen las posiciones $\mathbf{x}_1$, $\mathbf{x}_2$, …, $\mathbf{x}_n$ en el tiempo t:

$$\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t) = \langle\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t\,|n_1,n_2,n_3,\ldots\rangle\,. \qquad (16.73)$$

Esta amplitud dice que de las n partículas, n_1 se encuentran en el estado 1, n_2 en el estado 2, etc., pero *no especifica* dónde está cada partícula. No es complicado demostrar que ésta es la función de onda de Schrödinger para un sistema de n bosones independientes, pues tomando su derivada temporal se obtiene:

$$\begin{aligned}
i\frac{\partial}{\partial t}&\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t) \\
&= i\frac{\partial}{\partial t}\,\langle\ldots\mathbf{x}_i,\ldots;t\,|\ldots,n_i,\ldots\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}i\frac{\partial}{\partial t}\,\langle 0|\,\hat{\psi}(\mathbf{x}_1,t)\hat{\psi}(\mathbf{x}_2,t)\ldots\hat{\psi}(\mathbf{x}_n,t)\,|\ldots,n_i,\ldots\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}}\sum_k\langle 0|\,\hat{H}(\mathbf{x}_k)\hat{\psi}(\mathbf{x}_1,t)\hat{\psi}(\mathbf{x}_2,t)\ldots\hat{\psi}(\mathbf{x}_n,t)\,|\ldots,n_i,\ldots\rangle \qquad (16.74)\\
&= \sum_k\hat{H}(\mathbf{x}_k)\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t) \\
&= \hat{H}_T\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\mathbf{x}_1,\mathbf{x}_2,\ldots,\mathbf{x}_n;t)\,,
\end{aligned}$$

en donde el hamiltoniano $\hat{H}_T$ está dado por la suma de los n hamiltonianos iguales $\hat{H}$ de una partícula, es decir, corresponde al hamiltoniano que describe un sistema de n partículas iguales, sujetas a un potencial común y sin interacción entre ellas,

$$\hat{H}_T = \sum_k \hat{H}_k(\mathbf{x}_k, \mathbf{p}_k) = \sum_k \hat{H}(\mathbf{x}_k, \mathbf{p}_k). \tag{16.75}$$

Como las $\hat{\psi}(\mathbf{x}_i, t)$ conmutan entre sí, la función $\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\ldots, \mathbf{x}_i \ldots; t)$ es simétrica respecto de las permutaciones de parejas de coordenadas (o de etiquetas). Verificamos así que $\Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\ldots, \mathbf{x}_i \ldots; t)$ es una función de onda de Schrödinger para n bosones en un potencial común y sin interacción entre ellos. Al último, observamos que

$$\int \Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\ldots, \mathbf{x}_i \ldots; t)\, |\ldots, \mathbf{x}_i \ldots; t\rangle \, d\mathbf{x}_1 \ldots d\mathbf{x}_n$$
$$= \int |\ldots, \mathbf{x}_i \ldots; t\rangle \, \langle \ldots \mathbf{x}_i, \ldots; t \, |\ldots, n_i, \ldots\rangle \, d\mathbf{x}_1 \ldots d\mathbf{x}_n = |\ldots, n_i, \ldots\rangle \,.$$

Concluimos que el vector de estado de n bosones independientes en la representación de número es

$$|n_1, n_2, \ldots; t\rangle$$
$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \int \Phi^{(n)}_{n_1,n_2,\ldots}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots; t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_2, t) \ldots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_n, t)\, |0\rangle \, d\mathbf{x}_1 \ldots d\mathbf{x}_n. \tag{16.76}$$

Esta expresión muestra que $|n_1, n_2, \ldots; t\rangle$ es la descripción de n bosones con la partición $\{n_i\}$, localizados en *cualquier* punto del espacio; es decir, $|n_1, n_2, \ldots; t\rangle$ ofrece una descripción en términos de estados y su ocupación, independiente de cualquier localización espacial. Con frecuencia, la expresión (16.76) se toma como la definición del vector de estado de n cuerpos (bosones en este caso).

16.4.2. Cuantización del campo de Schrödinger para fermiones

La cuantización del campo de Schrödinger para el caso de los fermiones se realiza siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los bosones, con la única sustitución de los conmutadores por *anticonmutadores*. La observación de que basta sustituir conmutadores por anticonmutadores para hacer la transición de la estadística de B-E a la de F-D se debe a P. Jordan y se basa en lo siguiente. Denotaremos con $\hat{b}_k, \hat{b}^\dagger_{k'}$ los operadores para campos fermiónicos y los anticonmutadores con $\{\hat{b}_k, \hat{b}^\dagger_{k'}\} \equiv \hat{b}_k \hat{b}^\dagger_{k'} + \hat{b}^\dagger_{k'} \hat{b}_k$. Las reglas de conmutación propuestas son entonces

$$\left\{\hat{b}_k, \hat{b}^\dagger_{k'}\right\} = \delta_{kk'}, \tag{16.77a}$$

$$\left\{\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}\right\} = 0, \qquad \left\{\hat{b}^\dagger_k, \hat{b}^\dagger_{k'}\right\} = 0. \tag{16.77b}$$

Al transformar todos los conmutadores de la teoría anterior en anticonmutadores (naturalmente sustituyendo los operadores $\hat{a}_k$ por los correspondientes $\hat{b}_k$) se obtiene

la teoría para fermiones, por lo que no se repetirán aquí las demostraciones. De (16.77b) se sigue que

$$\left\{\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}\right\} = \hat{b}_k\hat{b}_{k'} + \hat{b}_{k'}\hat{b}_k = 0,$$

y al tomar $k' = k$ obtenemos que $\hat{b}_k^2 = 0$; análogamente, $(\hat{b}_k^\dagger)^2 = 0$. Ahora usando (16.77$a$) con $k' = k$ podemos escribir la siguiente ecuación para el operador de número

$$\hat{n}_k^2 = \hat{b}_k^\dagger\hat{b}_k\hat{b}_k^\dagger\hat{b}_k = \hat{b}_k^\dagger\left(1 - \hat{b}_k^\dagger\hat{b}_k\right)\hat{b}_k = n_k - \left(\hat{b}_k^\dagger\right)^2\left(\hat{b}_k\right)^2,$$

es decir,

$$\hat{n}_k^2 = \hat{n}_k. \tag{16.78}$$

Por lo tanto, los eigenvalores del operador de número satisfacen la ecuación $n_k^2 - n_k = 0$, es decir, los números de ocupación n_k sólo pueden tomar los valores 0, 1, como corresponde a la estadística de F-D. Como el vector de estado es (tomamos en cuenta que $n_k! = 1$ para fermiones):

$$|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle = \left(\hat{b}_1^\dagger\right)^{n_1}\left(\hat{b}_2^\dagger\right)^{n_2}\ldots|0\rangle\,, \tag{16.79}$$

de la anticonmutación de los operadores $\hat{b}_k^\dagger$ se sigue que $|n_1, n_2, n_3, \ldots\rangle$ es antisimétrico frente a la permutación de parejas de partículas (o etiquetas). Tenemos, asimismo, que

$$\hat{b}_k\,|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots\rangle = (-1)^{n_k}\sqrt{n_k}\,|n_1, n_2, \ldots 1 - n_k, \ldots\rangle\,, \tag{16.80a}$$

$$\hat{b}_k^\dagger\,|n_1, n_2, \ldots n_k, \ldots\rangle = (-1)^{n_k}\sqrt{1 - n_k}\,|n_1, n_2, \ldots 1 - n_k, \ldots\rangle\,. \tag{16.80b}$$

Estos resultados muestran que $\hat{b}_k^\dagger$ es un operador de creación, pues si el estado inicial está vacío ($n_k = 0$), el final estará completo ($n_k = 1$) y viceversa. Análogamente b_k actúa como operador de aniquilación.

16.4.3. Operadores en la representación de número

Para completar la descripción de ambas teorías necesitamos obtener la representación de los operadores. Para hacerlo sin entrar en demasiados detalles nos restringiremos a algunas consideraciones elementales.[18] Un operador de una partícula que se diagonalice en la representación de número (y que, por lo tanto, conmute con el hamiltoniano de partículas independientes), según la ecuación (16.65) deberá tener la forma

$$\hat{O}_1 = \sum_k C_k\hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k. \tag{16.81}$$

En esta expresión y en las que le siguen los operadores $\hat{a}$ deben sustituirse por los correspondientes operadores $\hat{b}$ cuando se trate de fermiones y no de bosones. Para un operador más general de una partícula (como la energía cinética, la densidad de corriente, etc.) tendremos la representación no diagonal:

$$\hat{O}_1 = \sum_{k,l} C_{kl}\hat{a}_k^\dagger\hat{a}_l. \tag{16.82}$$

[18] Una demostración detallada puede verse en L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics* (University of Texas Press, Austin, 1980), Apéndice B.

Para obtener la representación de los operadores que involucran a dos partículas, estudiaremos el ejemplo sin duda más importante, es decir, el hamiltoniano de interacción entre ellas. Partimos del hamiltoniano del sistema de N partículas, incluyendo el hamiltoniano de interacción (con $W(x_i, x_i) = 0$):

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{H}_0(x_i) + \sum_{i<j} W(x_i, x_j) = \sum_i \hat{H}_0(x_i) + \frac{1}{2}\sum_{i,j} W(x_i, x_j). \tag{16.83}$$

El hamiltoniano de interacción en la representación de número es

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= \frac{1}{2}\int \psi^\dagger(x)\psi^\dagger(x')W(x,x')\psi(x)\psi(x')\,dx\,dx' \\ &= \frac{1}{2}\sum_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l \,\langle ij|\, W\,|kl\rangle\, e^{i(E_i+E_j-E_k-E_l)t}, \end{aligned} \tag{16.84}$$

en donde hemos puesto

$$\langle ij|\, W\,|kl\rangle = \int u_i^*(x)u_j^*(x')W(x,x')u_k(x)u_l(x')\,dx\,dx'. \tag{16.85}$$

De aquí se sigue que podemos escribir el hamiltoniano total en la forma

$$\hat{H} = \sum_k E_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k + \frac{1}{2}\sum_{ijkl} G_{ijkl}\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \hat{a}_l. \tag{16.86}$$

Por lo regular, la interacción entre las partículas cumplirá con las leyes de conservación del momento y de la energía, o sea que $E_i + E_j = E_k + E_l$, con lo que los elementos de matriz G_{ijkl} dejan de depender del tiempo; además, la suma $\sum_{ijkl}$ deberá realizarse sólo sobre las combinaciones de $(ijkl)$ que satisfacen estas leyes de conservación. Los resultados que hemos obtenido son genéricos; de ellos concluimos que los operadores de interés estarán en general representados por una combinación de términos que contienen dos o cuatro operadores.

Consideremos como ejemplo un sistema de N partículas iguales que interactúan por parejas a través de un potencial $v(\mathbf{x})$, que se toma como una perturbación (sin esta interacción se trataría de partículas libres). Dos elementos del sistema con momentos iniciales $\mathbf{k}_1$ y $\mathbf{k}_2$, respectivamente, interactúan y dan lugar a una pareja con momentos $\mathbf{k}_1' = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ y $\mathbf{k}_2' = \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}$ (notación que introduce automáticamente la conservación de momento y energía); en cada vértice el momento intercambiado es $\mathbf{q}$, como se muestra en la figura 16.3. La desaparición de las partículas iniciales se obtiene al actuar los correspondientes operadores de aniquilación que intervienen en el hamiltoniano de interacción, mientras que la aparición de las del estado final se describe mediante la acción de los respectivos operadores de creación. En otras palabras, el hamiltoniano de interacción requiere dos operadores de creación y dos de aniquilación y podemos escribir el hamiltoniano en la forma (suponiendo que se trate de fermiones):

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}_1}\sum_{\mathbf{k}_2}\sum_{\mathbf{q}} v(\mathbf{q})\hat{b}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}_2}\hat{b}_{\mathbf{k}_1}, \tag{16.87a}$$

$$v(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\int v(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}}\,d^3x. \tag{16.87b}$$

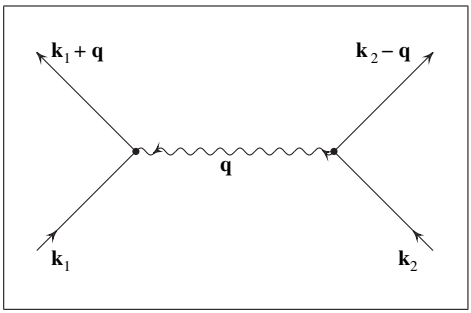

Figura 16.3. *Dispersión elástica de dos partículas. Durante la colisión (representada aquí a segundo orden de la teoría de perturbaciones) las partículas intercambian el momento* ***q.***

Consideremos el número $N(\mathbf{k})$ de partículas con momento $\mathbf{k}$. Este número cambia debido a que las colisiones modifican el momento de las partículas, por lo que se presentan dos casos: *a)* la colisión crea partículas en el estado $\mathbf{k}$ y $N(\mathbf{k})$ se incrementa, y *b)* la colisión destruye partículas en el estado $\mathbf{k}$, lo que reduce $N(\mathbf{k})$. El primer caso podemos describirlo con procesos del tipo $e_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + e_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \to e_{\mathbf{k}} + e_{\mathbf{k}'}$, mientras que el segundo caso queda descrito esquemáticamente por procesos de la forma $e_{\mathbf{k}} + e_{\mathbf{k}'} \to e_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + e_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}}$. Por otra parte, en el capítulo 17 se demuestra que la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre dos eigenestados del hamiltoniano no perturbado $|i\rangle$ y$|f\rangle$, a primer orden de la teoría de perturbaciones, está dada por (véase la ecuación (17.58)):

$$w_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle i| \, \hat{H}_{\text{int}} \, |f\rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \tag{16.88}$$

Con ayuda de esta fórmula obtenemos para la variación de $N(\mathbf{k})$ por unidad de tiempo

$$\begin{aligned} \frac{\partial N(\mathbf{k})}{\partial t} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{q}} |v(\mathbf{q})|^2 \, \delta \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(|\mathbf{k}+\mathbf{q}|^2 + |\mathbf{k}'-\mathbf{q}|^2 - \mathbf{k}'^2 - \mathbf{k}^2 \right) \right) \\ \times \{ N(\mathbf{k}+\mathbf{q}) N(\mathbf{k}'-\mathbf{q}) \left[1 \pm N(\mathbf{k}) \right] \left[1 \pm N(\mathbf{k}') \right] \\ - N(\mathbf{k}) N(\mathbf{k}') \left[1 \pm N(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \right] \left[1 \pm N(\mathbf{k}'-\mathbf{q}) \right] \} \, . \end{aligned} \tag{16.89}$$

El signo + o − depende de si se trata de bosones o fermiones, respectivamente. Los números de ocupación que aparecen en esta expresión se obtuvieron al reducir los productos de los ocho operadores que contiene cada elemento de matriz de la interacción en la ecuación (16.87*a*). Por ejemplo, podemos escribir (simplificando un poco la notación):

$$\hat{b}_1^\dagger \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_3 \hat{b}_4 \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_2 \hat{b}_1 = \hat{b}_1^\dagger \hat{b}_1 \hat{b}_2^\dagger \hat{b}_2 \left(1 \mp \hat{b}_3^\dagger \hat{b}_3 \right) \left(1 \mp \hat{b}_4^\dagger \hat{b}_4 \right) ,$$

etc. Al trasladar el operador $\hat{b}_1$ hasta la segunda posición el número de permutaciones es par y el signo es siempre +, trátese de fermiones o de bosones. La ecuación (16.89) representa la versión cuántica en primera aproximación de la ecuación de Boltzmann para la evolución de la densidad de un gas.

Una pregunta interesante es: ¿cuál es la densidad $N(\mathbf{k})$ que describe la situación de equilibrio termodinámico? Se requiere determinar la $N(\mathbf{k})$, solución de la ecuación

(16.89), para la cual

$$\frac{\partial N(\mathbf{k})}{\partial t} = 0. \tag{16.90a}$$

Es fácil verificar que la solución es

$$N(\mathbf{k}) = \frac{1}{Ce^{E_\mathbf{k}/kT} \mp 1}, \qquad E_\mathbf{k} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \tag{16.90b}$$

El coeficiente C, que determina el potencial químico, debe tomarse tal que se cumpla la condición de normalización para el número total de partículas del sistema (pasamos al límite del continuo, suponiendo que N es muy grande):

$$N = \sum_\mathbf{k} N(\mathbf{k}) \to V \int N(\mathbf{k})\, d^3k = V \int \frac{d^3k}{Ce^{E_\mathbf{k}/kT} \mp 1}. \tag{16.90c}$$

Vemos que la teoría predice correctamente la distribución de Planck como solución de equilibrio para bosones y la distribución de Fermi-Dirac (*cf.* ecuación (16.58)) para fermiones en equilibrio térmico.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 16.1. *Sea* $|n_1 n_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n_1\rangle|n_2\rangle + |n_2\rangle|n_1\rangle)$ *si* $|n_1\rangle \neq |n_2\rangle$, $|n_1 n_2\rangle = |n_1\rangle|n_2\rangle$ *si* $|n_1\rangle = |n_2\rangle$ *un estado de dos partículas iguales. Demuestre que* $\hat{\Omega} = \sum_{n_1 \geq n_2} |n_1 n_2\rangle\langle n_1 n_2|$ *es el proyector sobre estados simétricos de dos partículas.*

Solución. Por comodidad escribimos el estado $|n_1 n_2\rangle$ en la forma

$$|n_1 n_2\rangle = \frac{C_n}{\sqrt{2}} (|n_1\rangle|n_2\rangle + |n_2\rangle|n_1\rangle), \quad C_n = \begin{cases} 1 & si\ n_1 \neq n_2, \\ 1/\sqrt{2} & si\ n_1 = n_2. \end{cases}$$

Nos interesa investigar la acción de $\hat{\Omega}$ sobre $|m_1 m_2\rangle$, es decir, pasando a la representación x, debemos calcular

$$\langle x_1 x_2|\hat{\Omega}|m_1 m_2\rangle = \int dx_1'\, dx_2' \langle x_1 x_2|\hat{\Omega}|x_1' x_2'\rangle\langle x_1' x_2'|m_1 m_2\rangle.$$

Determinaremos primero el elemento de matriz

$$\begin{aligned}
\langle x_1 x_2|\hat{\Omega}|x_1' x_2'\rangle &= \sum_{n_1 \geq n_2} \frac{1}{2} C_n^2 \langle x_1 x_2| (|n_1\rangle|n_2\rangle + |n_2\rangle|n_1\rangle) (\langle n_1|\langle n_2| + \langle n_2|\langle n_1|) |x_1' x_2'\rangle \\
&= \sum_{n_1 \geq n_2} \frac{1}{2} C_n^2 (\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) + \varphi_{n_2}(x_1)\varphi_{n_1}(x_2)) \\
&\quad \times \left(\varphi_{n_1}^*(x_1')\varphi_{n_2}^*(x_2') + \varphi_{n_2}^*(x_1')\varphi_{n_1}^*(x_2')\right) \\
&= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 4\varphi_n(x_1)\varphi_n(x_2)\varphi_n^*(x_1')\varphi_n^*(x_2') \\
&\quad + \sum_{n_1 > n_2} \frac{1}{2} \varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) \left(\varphi_{n_1}^*(x_1')\varphi_{n_2}^*(x_2') + \varphi_{n_1}^*(x_2')\varphi_{n_2}^*(x_1')\right) \\
&\quad + \sum_{n_1 > n_2} \frac{1}{2} \varphi_{n_2}(x_1)\varphi_{n_1}(x_2) \left(\varphi_{n_2}^*(x_1')\varphi_{n_1}^*(x_2') + \varphi_{n_1}^*(x_1')\varphi_{n_2}^*(x_2')\right).
\end{aligned}$$

En el último término intercambiamos n_1 y n_2, con lo que $\sum_{n_1>n_2} \to \sum_{n_1<n_2}$, y combinamos con el término anterior para escribir

$$\begin{aligned}\langle x_1x_2|\hat{\Omega}|x_1'x_2'\rangle &= \frac{1}{2}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2)\left(\varphi^*_{n_1}(x_1')\varphi^*_{n_2}(x_2') + \varphi^*_{n_1}(x_2')\varphi^*_{n_2}(x_1')\right)\\ &= \frac{1}{2}\sum_{n_1}\varphi_{n_1}(x_1)\varphi^*_{n_1}(x_1')\sum_{n_2}\varphi_{n_2}(x_2)\varphi^*_{n_2}(x_2')\\ &\quad + \frac{1}{2}\sum_{n_1}\varphi_{n_1}(x_1)\varphi^*_{n_1}(x_2')\sum_{n_2}\varphi_{n_2}(x_2)\varphi^*_{n_2}(x_1')\\ &= \frac{1}{2}\delta(x_1-x_1')\delta(x_2-x_2') + \frac{1}{2}\delta(x_1-x_2')\delta(x_2-x_1').\end{aligned}$$

Al sustituir se obtiene

$$\begin{aligned}\langle x_1x_2|\hat{\Omega}|m_1m_2\rangle &= \frac{1}{2}\int dx_1'\,dx_2'(\delta(x_1-x_1')\delta(x_2-x_2')\\ &\quad + \delta(x_1-x_2')\delta(x_2-x_1'))\langle x_1'x_2'|m_1m_2\rangle\\ &= \frac{1}{2}\langle x_1x_2|m_1m_2\rangle + \frac{1}{2}\langle x_2x_1|m_1m_2\rangle\\ &= \frac{1}{2}\left(\langle x_1x_2| + \langle x_2x_1|\right)|m_1m_2\rangle.\end{aligned}$$

Este resultado lo podemos escribir de manera equivalente así

$$\langle x_1x_2|\hat{\Omega}|\psi\rangle = \langle x\,|\psi_S\rangle,$$

en donde $|\psi_S\rangle$ es la componente simétrica de $|\psi\rangle$.

Problema ilustrativo 16.2. *Considere un sistema de dos partículas en un estado estacionario, cuya función de onda orbital simétrica ($\lambda = 1$) o antisimétrica ($\lambda = -1$) está dada por la ecuación (16.31). Calcule el valor esperado del cuadrado de la distancia entre las partículas y analice el resultado.*

Solución. El cálculo es directo; se obtiene

$$\begin{aligned}\langle nm|(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)^2|nm\rangle &\equiv \int \Psi^*_{nm}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)^2\Psi_{nm}(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)\,d^3r_1\,d^3r_2\\ &= \langle n|\mathbf{r}^2|n\rangle + \langle m|\mathbf{r}^2|m\rangle - 2\langle n|\mathbf{r}|n\rangle\cdot\langle m|\mathbf{r}|m\rangle - 2\lambda|\langle n|\mathbf{r}|m\rangle|^2\end{aligned}$$

(al escribir el resultado final se tomó en cuenta que los índices 1 y 2 de los valores esperados son mudos, por lo que se omitieron). Los tres primeros términos del miembro derecho se obtienen aun en ausencia de la simetrización y vienen de haber calculado el valor esperado de $\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2$; por lo tanto, podemos reescribir el resultado anterior en la forma:

$$\left(\langle nm|(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)^2|nm\rangle\right)_\lambda = \left(\langle nm|(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)^2|nm\rangle\right)_{\lambda=0} - 2\lambda|\langle n|\mathbf{r}|m\rangle|^2. \qquad (1)$$

La contribución para $\lambda = 0$ sería la única en caso de que el sistema siguiera la estadística de M-B; a este resultado clásico hay que sumarle la cantidad positiva $2|\langle n|\mathbf{r}|m\rangle|^2$ si se adopta $\lambda = -1$ (función de onda antisimétrica) o restarle la misma

cantidad si se toma $\lambda = +1$ (función de onda simétrica). En esta forma vemos que el valor esperado de $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2$ es menor en el caso simétrico y mayor en el caso antisimétrico, respecto del valor correspondiente a la estadística clásica. Esto muestra, en particular, que los bosones tienden a mantenerse más cerca que las partículas clásicas, mientras que los fermiones de igual espín tienden a alejarse más entre sí.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 16.3. *Calcule la correlación entre* $\mathbf{r}_1$ *y* $\mathbf{r}_2$ *para un sistema de dos partículas iguales cuya función de onda está dada por la ecuación (16.31) y analice el efecto del parámetro* λ *(simetría o antisimetría de* Ψ_{mn}*).*

Solución. Hemos visto que la simetrización de la función de onda establece una correlación entre las posiciones de ambas partículas. Para calcular esta correlación, recordamos que la covariancia de $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ es

$$\operatorname{cov}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle (\mathbf{r}_1 - \langle \mathbf{r}_1 \rangle) \cdot (\mathbf{r}_2 - \langle \mathbf{r}_2 \rangle) \rangle \tag{1}$$

y que la correlación entre estas mismas variables es simplemente la covariancia adecuadamente normalizada,

$$\operatorname{correl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\operatorname{cov}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\sqrt{\langle (\Delta \mathbf{r}_1)^2 \rangle \langle (\Delta \mathbf{r}_2)^2 \rangle}}. \tag{2}$$

En ambos casos, los valores esperados deben calcularse con la función de onda (16.31). Una correlación (covariancia) negativa significa que las partículas se evitan mutuamente, mientras que la tendencia a acercarse produce una correlación positiva. Es fácil comprobar que

$$\operatorname{cov}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda |\langle n|\mathbf{r}|m\rangle|^2, \tag{3}$$

que resulta positiva para la función de onda simétrica y negativa para la antisimétrica, como cabría esperar. Nótese que las posiciones de las partículas resultan correlacionadas sólo si las funciones de onda ψ_n y ψ_m se traslapan (es decir, si hay valores de $\mathbf{r}$ para los cuales ambas funciones son simultáneamente diferentes de cero). En otras palabras, los efectos de simetrización son importantes sólo cuando el traslapo de las funciones de onda es importante.

En forma análoga pueden calcularse las correlaciones entre otras variables dinámicas valiéndose de las ecuaciones de movimiento (véase el problema ilustrativo 16.5).

PROBLEMA ILUSTRATIVO 16.4. *Calcule la densidad de probabilidad de que una partícula se encuentre en el punto* $\mathbf{r}$ *para un sistema de dos partículas iguales, con función de onda dada por la ecuación (16.31).*

Solución. La probabilidad conjunta $\rho_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ asociada a la amplitud dada por (16.31) es

$$\rho_{nm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \tfrac{1}{2}\rho_n(\mathbf{r}_1)\rho_m(\mathbf{r}_2) + \tfrac{1}{2}\rho_m(\mathbf{r}_1)\rho_n(\mathbf{r}_2) + \lambda \operatorname{Re}\left[\psi_n^*(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_m^*(\mathbf{r}_2)\psi_n(\mathbf{r}_2)\right]. \tag{1}$$

Esta expresión da la densidad de probabilidad conjunta de que en un sistema de dos partículas iguales (una en el estado n y la otra en el estado m), una de ellas se encuentre en el punto $\mathbf{r}_1$ y la otra en el $\mathbf{r}_2$, simultáneamente. Por lo tanto, la

densidad de probabilidad de que una partícula se encuentre en el punto $\mathbf{r}$ es (con $n \neq m$):

$$\rho_{nm}(\mathbf{r}) \equiv \int \rho_{nm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, d^3\mathbf{r}' = \tfrac{1}{2}[\rho_n(\mathbf{r}) + \rho_m(\mathbf{r})].$$

Vemos que ambos estados contribuyen a esta densidad con igual peso, independientemente de que se trate de bosones o fermiones. Por otra parte, el resultado es independiente de que a la partícula la etiquetemos con un índice o con otro, es decir, todas las partículas del ensemble son equivalentes. Esto lo hemos garantizado con la simetrización total. Podemos ver este último resultado (que es esencialmente trivial) desde un ángulo diferente, que lo hace mucho más interesante: por tratarse de un estado estacionario, podemos esperar que si seguimos una partícula cualquiera del ensemble durante un tiempo suficientemente largo, su posición reproducirá la densidad $\rho_{nm}(\mathbf{r})$, la que debemos así identificar con la densidad del número medio de partículas.

Problema ilustrativo 16.5. *Muestre que, en un estado entrelazado de dos partículas como el dado en la ecuación (16.31), ambas partículas se comportan de manera similar. ¿Qué sucede con la energía?*

Solución. El cálculo es una variante simple de uno ya antes realizado. Si usamos la función de onda

$$\Psi_{nm} = \langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \,|nm\rangle = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \lambda\psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)\right]$$

para calcular los elementos de matriz de un operador $\hat{F}(1)$ ($\Rightarrow \hat{F} \otimes \hat{1}$, véase la sección 10.2) que opera sobre la partícula 1 obtenemos

$$\langle n'm'|\, \hat{F}(1)\, |nm\rangle = \tfrac{1}{2}\left[F_{n'n}\delta_{m'm} + F_{m'm}\delta_{n'n} + \lambda\left(F_{n'm}\delta_{nm'} + F_{m'n}\delta_{n'm}\right)\right].$$

Como el resultado no depende de las coordenadas de las partículas, se obtiene exactamente lo mismo cuando se determina $\langle n'm'|\, \hat{F}(2)\, |nm\rangle$, con $\hat{F}(2)$ ($\Rightarrow \hat{1} \otimes \hat{F}$) al operar sobre la partícula 2. Por lo tanto, queda

$$\langle n'm'|\, \hat{F}(1)\, |nm\rangle = \langle n'm'|\, \hat{F}(2)\, |nm\rangle\,. \tag{1}$$

Este resultado muestra que ambas partículas se comportan de manera equivalente para todas sus variables dinámicas.

La función de onda Ψ_{nm} es estado propio del hamiltoniano total, el que a su vez es la suma de los hamiltonianos de cada partícula, $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$; de aquí se sigue para sus valores esperados

$$\langle nm|\, \hat{H}\, |nm\rangle = \langle nm|\, \hat{H}_1 + \hat{H}_2\, |nm\rangle = \tfrac{1}{2}\,(E_n + E_m) + \tfrac{1}{2}\,(E_n + E_m) = E_n + E_m.$$

Cada partícula contribuye con la misma energía media:

$$\langle nm|\, \hat{H}_1\, |nm\rangle = \langle nm|\, \hat{H}_2\, |nm\rangle = \tfrac{1}{2}\,(E_n + E_m)\,,$$

que *no* es valor propio de los hamiltonianos de una partícula. En otras palabras, no se trata de eigenestados de $\hat{H}_1$ o $\hat{H}_2$ tomados por separado, sino sólo de su suma,

lo que significa que la energía de cada partícula está distribuida. Esto lo podemos comprobar calculando la dispersión de $\hat{H}_1$, por ejemplo, para $m \neq n$; como

$$\langle nm| \hat{H}_1^2 |nm\rangle = \tfrac{1}{2}\left(E_n^2 + E_m^2\right),$$

resulta

$$\sigma_{H_1}^2 = \tfrac{1}{2}\left(E_n^2 + E_m^2\right) - \tfrac{1}{4}\left(E_n + E_m\right)^2 = \tfrac{1}{4}\left(E_n - E_m\right)^2.$$

Como la energía sumada de las dos partículas permanece constante, los cambios en la energía de cada una de ellas están necesariamente correlacionados. Esto se verifica determinando la correlación de las energías. Tenemos que, para $m \neq n$:

$$\langle nm| \hat{H}_1\hat{H}_2 |nm\rangle = \tfrac{1}{2}\left(E_nE_m + E_nE_m\right) = E_nE_m,$$

por lo que la covariancia resulta

$$\begin{aligned}\mathrm{Cov}(H_1, H_2) = \left\langle \hat{H}_1\hat{H}_2 \right\rangle - \left\langle \hat{H}_1 \right\rangle \left\langle \hat{H}_2 \right\rangle = E_nE_m - \tfrac{1}{4}\left(E_n + E_m\right)^2 &= -\tfrac{1}{4}\left(E_n - E_m\right)^2 \\ &= -\sigma_{H_1}^2.\end{aligned}$$

La correlación puede escribirse entonces como

$$\Gamma_{H_1H_2} = \frac{\mathrm{Cov}(H_1, H_2)}{\sigma_{H_1}\sigma_{H_2}} = -1.$$

Este resultado muestra que cuando la energía de una de las partículas se incrementa en la cantidad ΔE, la de la otra decrece en la misma magnitud, permaneciendo constante la energía sumada. La anticorrelación total es independiente del valor que se tome para $\lambda \neq 0$.

En general, existe correlación entre las variables de las partículas entrelazadas. Por ejemplo, el valor esperado de la posición relativa de las partículas $x = x_1 - x_2$ es nulo, $\langle x\rangle = 0$, como se sigue de la ecuación (1) con $\hat{F}(i) = x_i$. A su vez, para el centro de masa $X = {}^1\!/_2(x_1 + x_2)$ se obtiene

$$\langle X\rangle = \tfrac{1}{2}\left(\langle x_1\rangle + \langle x_2\rangle\right) = \langle x_{1,2}\rangle.$$

Más en general se tiene que $\langle g(x_1)\rangle = \langle g(x_2)\rangle$. Estos resultados muestran que el movimiento de las partículas se realiza si se mantiene constante su distancia media; sus movimientos medios son similares, pero desfasados en el espacio y tiempo, de tal manera que se mantiene una situación global estacionaria.

Problema ilustrativo 16.6. *Suponga un sistema constituido por dos partículas de espín* ${}^1\!/_2$. *El espacio de espín del sistema compuesto es de dimensión 4; los cuatro estados ortogonales de espín los denotamos con* χ_{++}, χ_{+-}, χ_{-+}, χ_{--}, *en donde los índices indican la proyección sobre el eje Oz del correspondiente espín y no se especifica el valor del espín total, que puede ser 0 o 1 (tomamos* $\hbar = 1$*). Represente la función espinorial del sistema mediante una matriz columna cuyas componentes son las* χ_{ij} *anteriores y utilice las propiedades del operador de espín* $\hat{\mathbf{S}}^2 = \left(\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2\right)^2$ *para demostrar que la función de onda del estado con* $S = 1$ *es simétrica, mientras que para* $S = 0$ *tiene que ser antisimétrica.*

Solución. La función de onda (espinorial; las variables espaciales $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ no son de interés aquí y las omitimos) la escribimos en la forma

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{++} \\ \chi_{+-} \\ \chi_{-+} \\ \chi_{--} \end{pmatrix}. \tag{1}$$

El primer signo pertenece al espacio $\mathcal{H}_1$ de la partícula 1, y el segundo a $\mathcal{H}_2$ de la partícula 2; χ está en el espacio producto $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$.

Tenemos que en cada espacio $\mathcal{H}_i$, $\hat{\mathbf{s}}_i = \hat{\sigma}_i/2$, $i = 1, 2$ (ponemos $\hbar = 1$), y

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 = \hat{\mathbf{s}}_1^2 + \hat{\mathbf{s}}_2^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 = \frac{1}{2}\left(3 + \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2\right), \tag{2}$$

en donde $\hat{\mathbf{S}}^2$ toma los valores 2 para $S = 1$ y 0 para $S = 0$. Para aplicar el operador $\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$ observamos que, por ejemplo,

$$\begin{aligned}
\left(\hat{\sigma}_y\right)_1 \left(\hat{\sigma}_y\right)_2 \chi &= \left(\hat{\sigma}_y\right)_1 \otimes \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \chi \\
&= \begin{pmatrix} \hat{0} & -i\hat{\sigma}_y \\ i\hat{\sigma}_y & \hat{0} \end{pmatrix} \chi \\
&= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{++} \\ \chi_{+-} \\ \chi_{-+} \\ \chi_{--} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} -\chi_{--} \\ \chi_{-+} \\ \chi_{+-} \\ -\chi_{++} \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

Continuando de esta manera y escribiendo $\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 = \left(\hat{\sigma}_x\right)_1 \left(\hat{\sigma}_x\right)_2 + \left(\hat{\sigma}_y\right)_1 \left(\hat{\sigma}_y\right)_2 + \left(\hat{\sigma}_z\right)_1 \left(\hat{\sigma}_z\right)_2$, se obtiene

$$\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 \begin{pmatrix} \chi_{++} \\ \chi_{+-} \\ \chi_{-+} \\ \chi_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{++} \\ 2\chi_{-+} - \chi_{+-} \\ 2\chi_{+-} - \chi_{-+} \\ \chi_{--} \end{pmatrix}.$$

Introducimos este resultado en la ecuación (2) para obtener

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \chi = \tfrac{1}{2}\left(3 + \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2\right)\chi = \tfrac{1}{2} \begin{pmatrix} 4\chi_{++} \\ 2\chi_{-+} + 2\chi_{+-} \\ 2\chi_{+-} + 2\chi_{-+} \\ 4\chi_{--} \end{pmatrix},$$

es decir,

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \chi = \begin{pmatrix} 2\chi_{++} \\ \chi_{-+} + \chi_{+-} \\ \chi_{+-} + \chi_{-+} \\ 2\chi_{--} \end{pmatrix}. \tag{3}$$

Para el caso $S = 1$ debe cumplirse que

$$\hat{\mathbf{S}}^2\chi = 2\chi = 2\begin{pmatrix} \chi_{++} \\ \chi_{+-} \\ \chi_{-+} \\ \chi_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\chi_{++} \\ \chi_{-+} + \chi_{+-} \\ \chi_{+-} + \chi_{-+} \\ 2\chi_{--} \end{pmatrix}, \tag{4}$$

lo que exige que

$$2\chi_{+-} = \chi_{-+} + \chi_{+-} \quad \Rightarrow \quad \chi_{+-} = \chi_{-+}, \tag{5a}$$

$$2\chi_{-+} = \chi_{+-} + \chi_{-+} \quad \Rightarrow \quad \chi_{-+} = \chi_{+-}. \tag{5b}$$

Las dos condiciones se resumen en una sola, que es la demanda de que χ_{ij} sea simétrica respecto del intercambio de los espines (o de las etiquetas, que es equivalente en esta descripción). Para el caso $S = 0$ se debe tener

$$\begin{pmatrix} 2\chi_{++} \\ \chi_{-+} + \chi_{+-} \\ \chi_{+-} + \chi_{-+} \\ 2\chi_{--} \end{pmatrix} = 0,$$

es decir,

$$\chi_{++} = 0, \quad \chi_{--} = 0; \tag{6a}$$

$$\chi_{-+} + \chi_{+-} = 0, \quad \Rightarrow \quad \chi_{-+} = -\chi_{+-}. \tag{6b}$$

Luego, la función de onda tiene que ser antisimétrica en este caso y satisface el principio de exclusión.

Problema ilustrativo 16.7. *Demuestre que la ecuación de Heisenberg para el operador del campo de Schrödinger definido con la ecuación (16.61) para bosones:*

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial t} = \left[\hat{\psi}, \hat{H}\right],$$

donde $\hat{H}$ es el operador hamiltoniano dado por la ecuación (16.65a), coincide con la ecuación de Schrödinger para $\hat{\psi}$. Derive la ecuación de continuidad que satisface el operador de densidad de partículas $\rho(\mathbf{x}) = \hat{\psi}^\dagger\hat{\psi}$ y determine el conmutador $[\rho(\mathbf{x}),\rho(\mathbf{x}')]$. ¿Qué significa el resultado? Defina el operador de número de partículas mediante la expresión

$$\hat{N} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x})\, d^3x$$

y demuestre que $\hat{N} = \sum_k \hat{N}_k$, en donde $\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger\hat{a}_k$. Encuentre $\dot{\hat{N}}$ e interprete el resultado. Observación: Resultados análogos, mutatis mutandi, se obtienen para fermiones con anticonmutadores.

Solución. Tenemos

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}),\hat{H}\right] = \int \left[\hat{\psi}(\mathbf{x}),\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\mathrm{d}^3x'\right], \tag{1}$$

en donde $\mathcal{H}$ representa la densidad hamiltoniana que aparece en la ecuación de Schrödinger, ecuación (16.60):

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{x}). \tag{2}$$

El cálculo se simplifica considerablemente si se aplica la identidad entre operadores

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}\right] = \hat{B}\left[\hat{A}, \hat{C}\right] + \left[\hat{A}, \hat{B}\right]\hat{C}, \tag{3}$$

lo que da

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{H}\right] = \int \mathrm{d}^3x' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] + \int \mathrm{d}^3x' \left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\right]\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}').$$

El primer término del miembro derecho es nulo, pues

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] = 0$$

por (16.59b). Queda entonces

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{H}\right] = \int \mathrm{d}^3x' \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}'),$$

es decir,

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial t} = \left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{H}\right] = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x}), \tag{4}$$

que es la ecuación de Schrödinger, que ya habíamos demostrado que cumple el operador de campo (véase la ecuación (16.60)). Ahora vemos que esta ecuación de evolución no es sino la correspondiente ecuación de Heisenberg para el campo cuantizado.

Si definimos la densidad de partículas como

$$\hat{\rho}(\mathbf{x}) = \hat{\psi}^\dagger\hat{\psi}, \tag{5}$$

obtenemos para su derivada temporal, utilizando el resultado anterior:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\hat{\rho}(\mathbf{x}) &= \frac{d\hat{\psi}^\dagger}{dt}\hat{\psi} + \hat{\psi}^\dagger\frac{d}{dt}\hat{\psi} = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\left(\nabla^2\hat{\psi}^\dagger\right)\hat{\psi} - \hat{\psi}^\dagger\left(\nabla^2\hat{\psi}\right)\right] \\ &= -\frac{i\hbar}{2m}\nabla\cdot\left[\left(\nabla\hat{\psi}^\dagger\right)\hat{\psi} - \hat{\psi}^\dagger\left(\nabla\hat{\psi}\right)\right].\end{aligned}$$

Este resultado conduce a la ecuación de continuidad

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(\mathbf{x}) = -\nabla\cdot\hat{\mathbf{j}} \tag{6a}$$

si definimos el operador de densidad de corriente como

$$\hat{\mathbf{j}} = -\frac{i\hbar}{2m}\left[\hat{\psi}^\dagger\left(\nabla\hat{\psi}\right) - \left(\nabla\hat{\psi}^\dagger\right)\hat{\psi}\right]. \tag{6b}$$

Vemos que se recupera la definición ya conocida, pero ahora aplicada al campo cuantizado.

Para determinar el conmutador de las densidades hacemos uso reiterado de la ecuación (3), como sigue

$$\begin{aligned}
[\hat{\rho}(\mathbf{x}),\hat{\rho}(\mathbf{x}')] &= \left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] \\
&= \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] + \left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}) \\
&= \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\right] + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}') \\
&\quad + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}) + \left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}) \\
&= \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}') + \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\left[\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\right]\hat{\psi}(\mathbf{x}) \\
&= \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}') - \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\delta(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}) = 0.
\end{aligned}$$

Vemos que los operadores de densidad de partículas conmutan en cualquier pareja de puntos a tiempos iguales:

$$[\hat{\rho}(\mathbf{x}), \hat{\rho}(\mathbf{x}')] = 0. \tag{7}$$

Esto significa que las densidades de partículas en puntos diferentes del espacio pueden estar simultáneamente determinadas. El mismo resultado (pero con anticonmutadores) se obtiene para el caso de fermiones. Por su significado fundamental, esta propiedad pudo haberse empleado como la exigencia para cuantizar los campos.

Definimos ahora el operador de número como

$$\hat{N} = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x})\mathrm{d}^3x = \int \rho(\mathbf{x})\mathrm{d}^3x. \tag{7a}$$

La reducción de esta expresión se hace siguiendo pasos similares a los que condujeron a la expresión (16.65*b*). Basta suprimir el operador hamiltoniano, lo que conduce a

$$\hat{N} = \sum_k \hat{N}_k = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \tag{7b}$$

Para determinar $\dot{\hat{N}}$ necesitamos determinar primero $\hat{a}_k(t) \equiv \hat{a}_k e^{-iE_k t}$. Esto se obtiene fácilmente considerando la ecuación de Schrödinger y usando la ecuación (16.61):

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\psi}}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x}),$$

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_k \hat{a}_k u_k(\mathbf{x})e^{-iE_k t} &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_k \hat{a}_k(t)u_k(\mathbf{x}) \\
&= i\hbar\sum_k \frac{d\hat{a}_k(t)}{dt}u_k(\mathbf{x}) \\
&= \sum_k \hat{a}_k(t)\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x})u_k(\mathbf{x}) \\
&= \sum_k \hat{a}_k(t)E_k u_k(\mathbf{x}),
\end{aligned}$$

es decir,

$$i\hbar\frac{d\hat{a}_k}{dt} = E_k\hat{a}_k(t). \tag{8}$$

Estas ecuaciones describen la evolución de los operadores de campo para el campo libre, es decir, cuando no se consideran las posibles interacciones entre las partículas que componen el sistema. Al introducir tales interacciones las ecuaciones se ven modificadas y los diferentes modos (los índices k) interactúan y se acoplan unos con otros, por lo que el número de partículas en cada uno de los estados k deja de ser constante. En efecto, en la descripción anterior se tiene que

$$\frac{d\hat{N}}{dt} = \frac{d}{dt}\sum_k \hat{a}_k^\dagger(t)\hat{a}_k(t) = 0, \tag{9}$$

como se sigue de (8); luego, cada N_k se conserva por separado durante la evolución libre. El resultado (9) es también consecuencia inmediata de la ecuación de continuidad, con $\hat{N} = \int \rho(\mathbf{x})\, d^3x$.

Problemas

16. 1. Demuestre que el operador de intercambio de partículas $\hat{P}_{ij}$ es hermitiano y que conmuta con $\hat{P}_{nm}$ sólo cuando (i, j) y (n, m) se refieren a diferentes parejas de partículas (no hay partícula común).

16. 2. Muestre que los operadores

$$\hat{P}_{ij}^{\pm} \equiv \tfrac{1}{2}\left(1 \pm \hat{P}_{ij}\right)$$

son proyectores. ¿Cuál es el efecto de estos operadores sobre una función de estado $\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_i, \xi_j, \ldots, \xi_N)$ totalmente simetrizada?

16. 3. Obtenga la solución (16.38) usando la teoría de perturbaciones para sistemas degenerados. Se considera que las funciones de onda degeneradas son $\psi_\pm$.

16. 4. Construya las funciones de onda totalmente simétricas y totalmente antisimétricas para tres partículas iguales sin interacción.

16. 5. Demuestre que si $\psi_{Nn}(x_1, x_2)$ es la función de onda de los dos osciladores del problema 13.5, entonces

$$\hat{P}_{12}\psi_{Nn} = (-1)^n\psi_{Nn},$$

donde N, n representan el número cuántico de excitación del movimiento del centro de masa y relativo, respectivamente.

16. 6. Un sistema de tres bosones iguales de espín cero tiene el hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{3}\frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{3}\frac{1}{2}m^2\omega^2x_i^2 + \sum_{j>i}\sum_{i=1}^{3}\frac{1}{2}m\omega^2\beta\,(x_i - x_j)^2\,.$$

Demuestre que las variables

$$Z = \tfrac{1}{3}(x_1 + x_2 + x_3); \qquad z_1 = x_1 - x_2; \qquad z_2 = x_3 - \tfrac{1}{2}\,(x_1 + x_2)$$

son coordenadas normales y explique su significado. Muestre que en términos de estas coordenadas, el hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega^2Z^2 + \frac{\hat{p}_{z_1}^2}{2m_1} + \frac{1}{2}m_1\omega_1^2z_1^2 + \frac{\hat{p}_{z_2}^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_2\omega_2^2z_2^2,$$

donde

$$\hat{P} = \hat{p}_1 + \hat{p}_2 + \hat{p}_3; \qquad \hat{p}_{z_1} = \frac{1}{2}(\hat{p}_1 - \hat{p}_2); \qquad \hat{p}_{z_2} = \frac{2}{3}(\hat{p}_3 - \frac{\hat{p}_1 + \hat{p}_2}{2});$$
$$\omega_1^2 = \omega_2^2 = \omega^2(1 + 3\beta);$$
$$M = 3m; \qquad m_1 = \frac{1}{2}m; \qquad m_2 = \frac{2}{3}m.$$

Explique estos resultados.

16. 7. En conexión con el problema anterior:

a) demuestre que se satisfacen las relaciones canónicas de conmutación para partículas independientes;
b) obtenga las soluciones de la ecuación de Schrödinger;
c) determine los eigenvalores del hamiltoniano;
d) establezca qué estados son físicamente realizables; en particular, muestre que:

i. el movimiento del CM no desempeña ningún papel en la simetrización;
ii. no se realizan estados con n_2 impares;
iii. las soluciones con degeneración de intercambio no son necesariamente ortogonales.

16. 8. Resuelva el problema 14.20 para el caso de dos partículas sin espín iguales, considerando el acoplamiento gaussiano como una perturbación pequeña. Compare los resultados.

16. 9. Considere un sistema de cuatro osciladores armónicos desacoplados, iguales y colineales. Construya las funciones de onda y especifique los eigenvalores de la energía de los estados estacionarios físicamente realizables cuando:

a) las cuatro partículas son bosones de espín cero;
b) las cuatro partículas son fermiones de espín 1/2.

Problemas adicionales

16. 1. Considere un sistema de tres partículas de espín igual (aunque las partículas podrían no ser iguales) y el conjunto de los seis operadores de permutación $\hat{P}_{ijk}$ (donde i, j, k son diferentes y toman los valores 1, 2, 3). Demuestre que:

a) $\hat{P}_{ijk}$ no conmuta con otro de estos operadores;
b) existe una inversa para cada uno de ellos, y determínela;
c) forman un grupo (el *grupo de permutaciones* de tres elementos);
d) algunos (¿cuáles?) de estos operadores son meramente operadores de transposición o intercambio de dos partículas;
e) todos los operadores $\hat{P}_{ijk}$ pueden expresarse como el producto (no unívoco) de operadores de intercambio.

16. 2. Determine los niveles de energía y su orden de degeneración (en el espacio orbital) para los sistemas revisados en el problema 16.4.

16. 3. Sea $\hat{P}_\alpha$ una permutación de los N primeros enteros y considere los operadores

$$\hat{S} = \frac{1}{N!}\sum_\alpha \hat{P}_\alpha,$$

$$\hat{A} = \frac{1}{N!}\sum_\alpha \varepsilon_\alpha \hat{P}_\alpha, \begin{cases} \varepsilon_\alpha = 1 & \text{si } \hat{P}_\alpha \text{ es una permutación par,} \\ \varepsilon_\alpha = -1 & \text{si } \hat{P}_\alpha \text{ es una permutación impar,} \end{cases}$$

donde la suma se realiza sobre las $N!$ permutaciones de los primeros N enteros. Demuestre que los operadores $\hat{S}$ y $\hat{A}$ son ambos hermitianos, idempotentes y mutuamente ortogonales; además, que conmutan con cualquier $\hat{P}_\beta$. Por lo tanto, ambos son proyectores; ¿sobre qué subespacios proyectan? Utilice estos operadores para expresar la función de onda de un sistema de N bosones o N fermiones iguales.

16. 4. El deuterón (constituido por un protón y un neutrón) tiene espín 1. Detalle los posibles estados de espín y de momento angular total de un sistema de dos deuterones en un estado de momento angular L.

16. 5. Considere dos partículas de espín $1/2$ y sea $\hat{\mathbf{n}}$ el vector unitario que las conecta. Muestre que el operador

$$\hat{S}_{12} = 3\,(\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\mathbf{n}})\,(\hat{\sigma}_2 \cdot \hat{\mathbf{n}}) - \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2$$

satisface las ecuaciones

$$\hat{S}_{12}\chi_{\text{singulete}} = 0, \quad (\hat{S}_{12} - 2)(\hat{S}_{12} + 4)\chi_{\text{triplete}} = 0.$$

16. 6. Tres partículas de espín cero están rígidamente unidas para formar un triángulo equilátero que gira en torno a una circunferencia de radio r. Determine los niveles rotacionales de este sistema.

16. 7. Considere un sistema de $2N$ partículas idénticas. Demuestre que existen $N(2N+1)$, operadores de intercambio independientes, y que solamente N de ellos conmutan entre sí. Exhiba un conjunto completo de estos operadores mutuamente conmutativos.

16. 8. Demuestre que si la interacción de dos partículas es local e independiente del espín, de tal forma que

$$\left\langle\, \mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2 \mid \hat{V} \mid \mathbf{r}_3\sigma_3, \mathbf{r}_4\sigma_4 \,\right\rangle = V\,(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\delta\,(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_4)\,\delta\,(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3)\,\delta_{\sigma_1\sigma_4}\delta_{\sigma_2\sigma_3},$$

entonces puede escribirse para un estado de n partículas que

$$\langle \Psi \mid V \mid \Psi \rangle = \sum_{i>j=1}^{n} \sum_{\sigma_1,\sigma_2\ldots} \int |\psi\,(\mathbf{r}_1\sigma_1, \ldots, \mathbf{r}_n\sigma_n)|^2\, V\,(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)\; d^3r_1 \ldots d^3r_n.$$

a) Sin tomar en cuenta la simetrización pero incluyendo la degeneración de intercambio, determine la degeneración de los cuatro estados más bajos para el problema 16.7.

b) Lo mismo que en el inciso (a) pero considerando las partículas como bosones de espín cero.

c) Lo mismo que en el inciso (a) pero considerando las partículas como fermiones de espín $1/2$.

16. 9. Demuestre que si una función de onda $\Psi\,(1, 2, \ldots, n)$ es eigenfunción de un hamiltoniano simétrico y corresponde a un eigenvalor no degenerado, entonces es simétrica o antisimétrica.

16. 10. Demuestre que la función Ψ^A antisimétrica dada por la ecuación (16.26a) se anula si hay una relación lineal idéntica entre las funciones ψ_{n_1}, ψ_{n_2}, $\ldots$, ψ_{n_N}.

16. 11. Demuestre que todas las eigenfunciones que corresponden al máximo valor de $\hat{S}^2$ de un sistema de N electrones son simétricas en las coordenadas espinoriales de los electrones individuales.

16. 12. Sea $\hat{F}$ un operador de la forma,

$$\hat{F}(1,2,\ldots,N) = \hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \cdots + \hat{f}(N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{f}(i),$$

donde $\hat{f}(i)$ opera sólo sobre las coordenadas de la i-ésima partícula en un sistema de N partículas idénticas. Demuestre que

$$\left\langle \Psi^A \mid \hat{F} \mid \Psi^A \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \mid \hat{f}(i) \mid \psi_i \right\rangle,$$

donde Ψ^A es la función de onda antisimétrica (16.26a) y las funciones de onda ψ_i de una partícula son ortonormales.

17. Métodos aproximados III: Método variacional. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Absorción y emisión de radiación

17.1. Métodos variacionales

Lord Rayleigh observó que es posible determinar las frecuencias de los modos normales de oscilación de un sistema mediante un principio variacional. Demostró, en particular, que la frecuencia fundamental de oscilación de un sistema clásico es un mínimo, en el sentido de que variaciones pequeñas de las amplitudes de oscilación respecto de sus valores para el modo fundamental producen cambios en la frecuencia (para una energía específica) que son de segundo orden de pequeñez. Este principio de Rayleigh, que es ampliamente utilizado en aplicaciones técnicas, fue generalizado por W. Ritz en 1900, cuando propuso un método variacional para resolver en forma aproximada una ecuación de eigenvalores. El método de Ritz se ha aplicado con éxito en la mecánica cuántica, tanto en la teoría de átomos y moléculas como en la de dispersión, etc. Como ejemplos de las posibilidades que brinda este método, lo aplicaremos primero a la determinación de una cota superior para la energía del estado base de un sistema cuántico, para estudiar a continuación otras aplicaciones más elaboradas.

Sean $\hat{H}$ el hamiltoniano del sistema a estudiar y ψ_k su eigenfunción que corresponde al eigenvalor E_k,

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k. \tag{17.1}$$

El índice k se escoge tal que la energía crece con él: $E_k > E_{k'}$ para $k > k'$; el estado base lo denotamos con $k = 0$ y le corresponde la energía E_0. Sea ahora Φ una función arbitraria normalizada a la unidad; expresándola en términos de la base ψ_k obtenemos

$$\Phi = \sum_k a_k\psi_k, \tag{17.2}$$

en donde, debido a la normalización de Φ, se cumple que

$$\sum_k |a_k|^2 = 1. \tag{17.3}$$

Del valor esperado de $\hat{H}$ calculado con la función arbitraria Φ obtenemos con ayuda de la ecuación (17.2)

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle = \sum_{m,n} a_m^* a_n \int \psi_m^* \hat{H} \psi_n \, dx = \sum_{m,n} a_m^* a_n E_n \delta_{mn} = \sum_n |a_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |a_n|^2,$$

donde se tomó en cuenta que $E_n \geq E_0$; luego se tiene, usando la ecuación (17.3), que

$$\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle \geq E_0. \tag{17.4}$$

Vemos que el valor esperado de un hamiltoniano calculado con una función arbitraria (normalizada a la unidad) es mayor que, o a lo sumo igual a, la energía del estado base del propio hamiltoniano. En otras palabras, *la eigenfunción que corresponde al estado base es la función (normalizada) que minimiza el valor esperado del hamiltoniano*. Desde luego, podemos usar este resultado para obtener una cota superior para E_0; para ello basta hacer que Φ dependa de uno o varios parámetros y minimizar el valor esperado de $\hat{H}$ respecto de cada uno de ellos. Este procedimiento nos dará el valor óptimo de dichos parámetros y la mejor estimación posible del eigenvalor buscado, para una función de onda del tipo propuesto.

La calidad del resultado depende sensiblemente de la calidad de la función de prueba Φ, por lo que su selección debe hacerse en forma juiciosa. En general, se parte de funciones matemáticamente simples de manejar (analítica o numéricamente, según el caso), cuidando que tengan propiedades adecuadas al problema dado. Por ejemplo, para el estado base no debe haber nodos (con la posible excepción anotada en la sección 16.3); la paridad de Φ debe ser la correcta; si se trata de estados ligados, Φ debe decrecer exponencialmente en el infinito; deben respetarse las simetrías propias del problema, etc. Si se hace una selección apropiada de la función de prueba, uno o dos parámetros suelen ser suficientes para obtener aproximaciones razonables en problemas simples.

Es posible extender el método al tratamiento de los estados excitados, tomando en cada caso la función de prueba ortogonal a las de los estados inferiores. Por ejemplo, si se conocen las soluciones hasta el estado $n-1$, escribimos para el estado n

$$\Phi_n = \sum_{k \geq n} a_k \psi_k. \tag{17.5}$$

Con esta selección, $\langle\psi_l|\Phi_n\rangle = 0$ para $l = 0, 1, \ldots, n-1$, y obtenemos de inmediato que

$$\langle\Phi_n|\hat{H}|\Phi_n\rangle = \sum_{k \geq n} |a_k|^2 E_k \geq E_n. \tag{17.6}$$

Si sólo se conocen expresiones aproximadas de las funciones de onda para $k \leq n-1$, los errores acumulados hacen que este método se pueda usar con éxito sólo para la determinación de los primeros estados excitados. El tratamiento de los estados

altamente excitados podría hacerse entonces recurriendo a la aproximación semiclásica. El método puede extenderse a la determinación aproximada de las soluciones de cualquier ecuación de valores propios (véase el problema ilustrativo 17.1).

La ecuación (17.4) muestra que la distribución espacial de partículas corresponde a la que minimiza la energía media del sistema. Ésta es una propiedad sumamente interesante de la teoría de Schrödinger que vale en general, debido a que se trata de un problema de valores propios. Podemos ver esto como sigue. El valor esperado de la energía es

$$E = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle, \quad \text{con} \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1.$$

Ahora hacemos la modificación $|\psi\rangle \to |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle$, $\langle\psi| \to \langle\psi| + \langle\delta\psi|$, con $|\delta\psi\rangle$ y $\langle\delta\psi|$ arbitrarias, pero tales que se mantiene la normalización; el cambio a primer orden inducido en E es

$$\delta E = \langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle,$$

con

$$\langle\delta\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\delta\psi\rangle = 0,$$

para preservar la normalización. La condición de que E sea estacionaria, $\delta E = 0$, tomando en cuenta la condición sobre la normalización con el método de los coeficientes indeterminados de Lagrange, da

$$\langle\psi|\hat{H}|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|\hat{H}|\psi\rangle - \lambda\langle\delta\psi|\psi\rangle - \lambda\langle\psi|\delta\psi\rangle = 0,$$

o bien

$$\langle\psi|(\hat{H} - \lambda)|\delta\psi\rangle + \langle\delta\psi|(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle = 0.$$

Esta condición debe satisfacerse para cualquier pareja $|\delta\psi\rangle$, $\langle\delta\psi|$ y se cumple siempre que se satisfagan simultáneamente la ecuación de Schrödinger y su adjunta,

$$\hat{H}|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle, \qquad \langle\psi|\hat{H} = \lambda\langle\psi|, \quad \lambda = \langle\hat{H}\rangle = E.$$

Esto puede verse con facilidad eligiendo, en particular, $|\delta\psi\rangle = \varepsilon(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle$, con ε infinitesimal y real, lo que da $2\varepsilon\langle\psi|(\hat{H} - \lambda)(\hat{H} - \lambda)|\psi\rangle = 0$. Con esto hemos demostrado que el hecho de que $|\psi\rangle$ sea solución de la ecuación de eigenvalores de Schrödinger, garantiza que la energía media en cada nivel discreto tenga un valor extremo (y hemos visto antes que en realidad se trata de un mínimo) frente a cambios arbitrarios pequeños de la distribución estacionaria correspondiente. Alternativamente, podemos decir que la anterior equivale a una derivación variacional de la ecuación de Schrödinger.

Caben aquí dos observaciones. La primera es que en la derivación anterior no hay nada que fije una interpretación específica al operador $\hat{H}$. Esto significa que *todas* las integrales de movimiento cuánticas (que son solución de una ecuación de valores propios) son extremales. La segunda es que el resultado anterior explica por qué en la mecánica cuántica a primer orden de la teoría de perturbaciones se cumple que $\delta E^{(1)} = \langle V\rangle$, donde V es el hamiltoniano de perturbación. Sucede que por ser $E^{(0)}$ extremal respecto de cambios de primer orden en $|\psi\rangle$, la modificación de la función de onda generada por la perturbación no puede afectar $\langle\hat{H}\rangle$ a primer orden.

Aplicaremos el método al átomo de hidrógeno como ejercicio ilustrativo; se pueden ver otros ejemplos simples en los problemas. El estado base del H es un estado s, por lo que su función de onda no depende ni de θ ni de φ, es decir, $\psi_0 = \psi_0(r)$.

Como esta amplitud no debe tener nodos y debe decaer exponencialmente en el infinito, proponemos como función de prueba ($\alpha \geq 0$):

$$\psi_0 = Ae^{-\alpha r}, \quad A = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2}; \tag{17.7}$$

el valor de A se determinó con la normalización. El valor esperado de $\hat{H}$ es

$$\langle \hat{H} \rangle = 4\pi \frac{\alpha^3}{\pi} \int_0^\infty \left[-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\alpha r} \nabla^2 e^{-\alpha r} - \frac{e^2}{r} e^{-2\alpha r} \right] r^2 dr = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 - e^2 \alpha.$$

Esta expresión, como función de α, tiene un valor mínimo para

$$\alpha = \frac{me^2}{\hbar^2} = \frac{1}{a_0},$$

en donde a_0 es el radio de Bohr; queda entonces que

$$E_0 \equiv E_{1s} \leq \text{mín} \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}(1/a_0) \rangle = -\frac{e^2}{2a_0} \tag{17.8}$$

y que la mejor aproximación de la forma propuesta a la función de onda del estado base es

$$\psi_0 \equiv \psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}. \tag{17.9}$$

Debido a la simplicidad del problema, hemos podido llegar a las soluciones exactas en este caso; pero las cosas no suelen ser tan sencillas.

Para adquirir mayor experiencia, determinaremos la solución que corresponde al primer estado excitado s (para estados con $l \neq 0$ tendríamos que introducir la dependencia angular, lo que dificulta el problema, aunque sigue siendo manejable). La función de prueba la escogemos tal que: *a)* esté normalizada a la unidad; *b)* sea ortogonal a ψ_{1s}; *c)* tenga un nodo en el eje r, para $r > 0$; *d)* decaiga exponencialmente. Con estas restricciones, escribimos como la posibilidad más simple

$$\psi_{2s} = A \left(1 - \beta \frac{r}{a_0}\right) e^{-\alpha r/a_0}. \tag{17.10a}$$

De la condición *b)* se obtiene $\beta = (1+\alpha)/3$, mientras que de la condición de normalización se sigue que $A^2 = 3\alpha^5/\pi a_0^3(\alpha^2 - \alpha + 1)$; luego la función de prueba (17.10a) depende de un solo parámetro variacional, α. El valor esperado de $\hat{H}$ resulta

$$\langle \hat{H} \rangle = -\frac{e^2}{a_0} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 - \alpha + 1)} + \frac{7}{6}\alpha^2 + \frac{1}{2}\alpha \right],$$

y la condición de que adquiera un valor estacionario, $\partial \langle \hat{H} \rangle / \partial \alpha = 0$, se cumple para $\alpha = 1/2$. Con esta selección obtenemos el siguiente acotamiento para la energía del primer estado excitado s,

$$E_{2s} \leq -\frac{e^2}{8a_0}, \tag{17.10b}$$

y la correspondiente eigenfunción resulta

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}. \tag{17.10c}$$

Ambos resultados son exactos.

Hasta aquí el método nos ha permitido determinar una cota superior para el eigenvalor estudiado, pero también es posible obtener una cota inferior como sigue. Sean ψ_n y E_n la función y el valor propios del problema original, $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, y ψ' y $E' = \langle\psi'|\,\hat{H}\,|\psi'\rangle$ las respectivas expresiones aproximadas obtenidas con la aplicación del procedimiento variacional. Introducimos con las siguientes definiciones un vector de error $|\chi\rangle$ y una cota estimada Δ:

$$|\chi\rangle = \left(\hat{H} - E'\right)|\psi'\rangle\,, \quad \Delta = \langle\chi\,|\chi\rangle^{1/2}\,. \tag{17.11a}$$

Tenemos, por un lado, que

$$\Delta^2 = \langle\chi\,|\chi\rangle = \langle\psi'|\left(\hat{H} - E'\right)^2|\psi'\rangle\,, \qquad \Delta^2 = \langle\psi'|\,\hat{H}^2\,|\psi'\rangle - E'^2. \tag{17.11b}$$

Por otro lado, insertando un desarrollo espectral de la unidad también podemos escribir

$$\begin{aligned}\Delta^2 &= \sum_{k,k'} \langle\psi'|\,(E_k - E')\,(E_{k'} - E')\,|\psi_k\rangle\,\langle\psi_k|\,\psi_{k'}\rangle\,\langle\psi_{k'}|\,\psi'\rangle \\ &= \sum_k (E_k - E')^2\,\langle\psi'\,|\psi_k\rangle\,\langle\psi_k|\,\psi'\rangle \\ &= \sum_k (E_k - E')^2\,|\langle\psi'\,|\psi_k\rangle|^2\,.\end{aligned} \tag{17.11c}$$

Como E' es una estimación óptima de E_n, es de esperarse que la cantidad $(E_k - E')^2$ tome un valor mínimo para $k = n$, por lo que podemos escribir

$$\begin{aligned}\Delta^2 \geq (E_n - E')^2 \sum_k |\langle\psi'\,|\psi_k\rangle|^2 &= (E_n - E')^2 \sum_k \langle\psi'\,|\psi_k\rangle\,\langle\psi_k|\,\psi'\rangle \\ &= (E_n - E')^2\,\langle\psi'\,|\psi'\rangle = (E_n - E')^2\,.\end{aligned} \tag{17.11d}$$

Como $E' \geq E_n$, de aquí se sigue que

$$\Delta \geq \pm\,(E' - E_n)\,,$$

es decir,

$$\Delta \geq E' - E_n \quad \text{y} \quad \Delta \geq -\,(E' - E_n)\,.$$

Como la segunda desigualdad equivale a $-\Delta \leq E' - E_n$, podemos escribir finalmente

$$E' - \Delta \leq E_n \leq E' + \Delta, \tag{17.12}$$

a lo que debe agregarse que $E_n \leq E'$. En la derivación de este resultado ha sido esencial la hipótesis de que E_n es el eigenvalor más cercano a E'; de no ser esto cierto, está claro que la estimación anterior deja de ser confiable. Existen otros

métodos que arrojan resultados más precisos para el acotamiento de los eigenvalores propios, aunque son, naturalmente, más elaborados.[1]

Como ejemplo final de la sección resolveremos un problema cuya solución exacta no conocemos, de tal manera que no se trata ya de un ejemplo trivial. El problema consiste en determinar la energía del estado base para un potencial coulombiano parcialmente blindado, de la forma (véanse el problema 17.5 y el problema ilustrativo 13.1):

$$V(r) = \frac{k}{r} e^{-\alpha r}. \tag{17.13a}$$

Una selección a la vez razonable y simple de función de prueba es algo similar a la del estado base del átomo de hidrógeno, pues esto garantiza una buena aproximación para valores pequeños de α. Una vez normalizada, esta función puede escribirse como (véase la ecuación (17.7)):

$$\psi(r) = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta r}. \tag{17.13b}$$

El valor esperado del hamiltoniano para esta ψ y este potencial resulta

$$E(\beta) = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \frac{\hbar^2\beta^2}{2m} - \frac{4k\beta^3}{(\alpha+2\beta)^2}. \tag{17.13c}$$

La dependencia complicada de esta expresión respecto de β obliga a hacer un análisis gráfico o numérico para determinar su mínimo. Sin embargo, es fácil obtener algunas conclusiones a partir de la ecuación (17.13c). Por ejemplo, $E(\beta) \leq 0$ para todos los valores de β entre 0 y un máximo (que puede determinarse fácilmente), mientras $0 \leq \alpha \leq 1$ (en unidades atómicas, con $k = 1$). Para todos estos valores de α y $\beta > 0$ existe un mínimo de $E(\beta)$, que es cota superior de la energía del correspondiente estado base. Por ejemplo, para $\alpha = 0.5$ se encuentra $\beta \simeq 0.9$ y $E_{\text{mín}} = E' \simeq -0.15$ u.a. (recuérdese que para el hidrógeno es $E_0 = -0.5$ u.a.). De acuerdo a estos cálculos, para $\alpha > 1$ el potencial (17.13a) deja de tener estados ligados; sin embargo, un análisis más preciso muestra que esto ocurre en realidad alrededor del valor $\alpha \simeq 1.2$.

Una vez determinada la β para la cual ocurre el mínimo, es decir, determinada una cota superior para la energía del estado base, podemos determinar una cota inferior combinando las ecuaciones (17.12) y (17.11b). Para aplicarlas sólo hace falta calcular el valor esperado $\langle\psi'|\,\hat{H}^2\,|\psi'\rangle$. El cálculo es un tanto laborioso pero directo. Por ejemplo, para $\alpha = 0.5$ se obtiene $\langle\psi'|\,\hat{H}^2\,|\psi'\rangle = 0.026$ u.a. y $\Delta = 0.059$ u.a., lo que significa que E_0 es mayor que $-0.15 - 0.059$ u.a. en este caso.

El método variacional se ha aplicado con éxito a la solución de muchos problemas importantes. Cuando el número de parámetros usados es pequeño y el problema simple, con frecuencia pueden emplearse métodos analíticos de solución; cuando el número de parámetros es grande (se han llegado a utilizar miles en un problema) se usan métodos numéricos. Más adelante tendremos oportunidad de aplicar este método para la investigación teórica de varios sistemas de interés general que no tienen solución exacta (véanse, por ejemplo, las secciones 18.2 y 19.2); por el momento lo aplicaremos para investigar un problema muy interesante y complicado.

[1] Puede verse por ejemplo T. Kato, *J. Phys. Soc. Japan* **4** (1949) 334. El método de Kato se expone en algunos textos avanzados de mecánica cuántica, como el de Ballentine.

*17.2. Fuerzas de van der Waals

Cuando dos moléculas neutras se encuentran muy cerca, de tal manera que sus nubes electrónicas se traslapan, aparecen fuerzas electrostáticas entre ellas (por ejemplo, las fuerzas asociadas a los enlaces químicos que estudiaremos en el capítulo 19). Estas fuerzas químicas, que pueden ser atractivas o repulsivas, decrecen con rapidez (exponencialmente) con la distancia R entre las moléculas neutras y se les considera de corto alcance. Sin embargo, se observa que a grandes distancias existen fuerzas atractivas entre moléculas neutras generadas por el acoplamiento de sus multipolos y cuya energía potencial decrece con relativa lentitud con la distancia intermolecular R (usualmente como R^{-6}). Por su relativo largo alcance, estas fuerzas desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de los gases y de algunos líquidos y sólidos; se les conoce con el nombre genérico de *fuerzas de van der Waals* o fuerzas de dispersión y su teoría básica fue formulada por F., London y colaboradores (1926-1930). Las fuerzas de van der Waals pueden dar lugar a fenómenos importantes e interesantes, como la tendencia de partículas coloidales a agregarse, fenómeno que puede, a su vez, ser la base de otros, como el de coagulación, etcétera.

Con el objeto de mantener simples las cosas, nos concretaremos al caso más sencillo, el de la interacción a grandes distancias entre dos átomos hidrogenoides; la generalización al caso de moléculas es directa. Debido a la gran distancia entre los dos átomos, no tenemos que considerar efectos de intercambio (el principio de Pauli se aplica en este caso a cada átomo por separado, mientras que si el traslapo fuera importante, tendríamos que aplicarlo al sistema completo, como un todo).[2] Si $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ representan las coordenadas de posición de los electrones respecto de su propio núcleo y $\mathbf{R}$ el vector que las une, podemos escribir el hamiltoniano como

$$\hat{H} = \hat{H}_1(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_2(\mathbf{r}_2) + \hat{\mathcal{H}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}), \tag{17.14}$$

en donde el hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ se debe a la interacción coulombiana entre las distribuciones de carga de ambos átomos. Si describimos estas distribuciones de carga mediante sus momentos multipolares, la interacción entre las moléculas neutras estará dada en primera aproximación por el acoplamiento de sus dipolos eléctricos instantáneos, es decir,

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e^2}{R^3}\left[\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - \frac{3(\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^2}\right]. \tag{17.15a}$$

Los siguientes términos del desarrollo corresponden al acoplamiento dipolo-cuadrupolo (proporcional a R^{-4}), cuadrupolo-cuadrupolo (proporcional a R^{-5}), etc., y

[2] No existe ninguna formulación rigurosa de las condiciones en las cuales deja de operar el principio de Pauli (o, más en general, cuándo dejan de ser importantes los efectos de intercambio). Intuitivamente podemos decir que cuando las funciones de onda de los constituyentes del sistema físico poseen un traslapo importante, el sistema forma una unidad y se le aplica el principio de Pauli (para sistemas ligados esto sucede a distancias pequeñas, o del orden de las dimensiones de la menor de las partes constituyentes). En cambio, cuando el traslapo es despreciable (por ejemplo, a grandes distancias), podemos considerar las partes como (esencialmente) independientes y el principio de Pauli se aplica a cada una de ellas por separado. Para distancias intermedias la situación es confusa y, por el momento, debe investigarse cada caso específicamente.

son despreciables a grandes distancias frente a la contribución dipolo-dipolo. Para simplificar el cálculo es útil tomar el eje Oz sobre la dirección de $\mathbf{R}$; $\hat{\mathcal{H}}$ se escribe entonces como

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e^2}{R^3}\left[x_1x_2 + y_1y_2 - 2z_1z_2\right]. \tag{17.15b}$$

Consideraremos ahora que los átomos se encuentran en su estado base; si tomamos $\hat{\mathcal{H}}$ como una perturbación, la función de onda no perturbada es $\psi_0 = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2)$. Puesto que el valor esperado del momento dipolar eléctrico de cada átomo en su estado base es nulo, la teoría de perturbaciones da una corrección nula a primer orden, por lo que deberá llevarse a segundo orden; esto puede hacerse, aunque no sin ciertas dificultades (véase el problema 17.9). Aquí resolveremos el problema mediante un método variacional propuesto por H. R. Hassé (1930). Escribimos la función de onda en la forma

$$\psi = \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(1 + v), \tag{17.16}$$

en donde la función desconocida $v = v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R})$ la determinaremos exigiendo que $\langle \hat{H} \rangle$ sea un mínimo. Como esta función de onda no está normalizada, usamos la expresión

$$E \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

y obtenemos (se tuvo en cuenta que $\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = 0$ y se tomó v real):

$$\left(1 + 2\langle v \rangle + \langle v^2 \rangle\right) E \leq E_0 + 2E_0\langle v \rangle + 2\langle v\mathcal{H} \rangle + \langle v\hat{H}v \rangle,$$

en donde todos los valores esperados están calculados con la función no perturbada ψ_0; en particular, E_0 es la suma de las energías de los dos átomos independientes. Esta expresión muestra que el problema se simplifica tomando

$$v = \lambda\mathcal{H} \tag{17.17}$$

con λ el parámetro variacional; al sustituir se obtiene

$$E \leq \frac{E_0 + 2\lambda\langle \mathcal{H}^2 \rangle + \lambda^2 \langle \mathcal{H}\hat{H}_0\mathcal{H} \rangle}{1 + \lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle}. \tag{17.18}$$

El cálculo directo muestra que $\langle \mathcal{H}\hat{H}_0\mathcal{H} \rangle$ se anula, por lo que podemos escribir

$$E \leq \frac{E_0 + 2\lambda\langle \mathcal{H}^2 \rangle}{1 + \lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle} = E_0 + \frac{\lambda(2 - \lambda E_0)\langle \mathcal{H}^2 \rangle}{1 + \lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle}. \tag{17.19}$$

Es fácil convencerse de que la corrección a la energía que da esta fórmula tiene un mínimo si $E_0 < 0$, el que ocurre para la raíz real de

$$(1 + \lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle)(1 - \lambda E_0) = \lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle(2 - \lambda E_0).$$

Por la pequeñez de las fuerzas de van der Waals es de esperarse que $\langle \mathcal{H}^2 \rangle \ll E_0^2$; además, de la ecuación (17.17) se sigue que para que la perturbación sea pequeña debe cumplirse que $|\lambda\mathcal{H}| \ll 1$, y, por lo tanto, que $\lambda^2\langle \mathcal{H}^2 \rangle \ll 1$. Tomando esto

en cuenta la ecuación anterior puede escribirse con suficiente aproximación como $(1 - \lambda E_0) = 0$, es decir

$$\lambda = \frac{1}{E_0}. \tag{17.20}$$

Con este valor de λ resulta

$$E \leq E_0 + \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle}{E_0}, \tag{17.21}$$

y una aproximación a la función de onda del estado base cercana a lo óptimo es

$$\psi = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2)\left(1 + \frac{\mathcal{H}}{E_0}\right). \tag{17.22}$$

El valor esperado de $\mathcal{H}^2$ se determina fácilmente observando que en el estado base hidrogenoide $\langle x \rangle = 0$ y $\langle x^2 \rangle = {}^1\!/_3\langle r^2 \rangle = a_0^2$, etc.; se obtiene

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle = \frac{e^4}{R^6}\langle x_1^2 x_2^2 + y_1^2 y_2^2 + 4 z_1^2 z_2^2 \rangle = \frac{6 e^4 a_0^4}{R^6}. \tag{17.23}$$

Como la energía del estado base de dos átomos de H es $E_0 = -e^2/a_0$, finalmente queda

$$E \leq E_0 - \frac{6 e^2 a_0^5}{R^6} = E_0\left(1 + 6\left(\frac{a_0}{R}\right)^6\right). \tag{17.24}$$

Un cálculo variacional más cuidadoso muestra que el valor correcto del corrimiento de la energía se obtiene escribiendo 6.47... en vez del coeficiente 6. Casimir y Polder (1948) demostraron que, si se toman en cuenta los efectos de retardo en las fuerzas (debidos a la velocidad finita de propagación de las interacciones electromagnéticas), la expresión anterior debe multiplicarse por una función de R que a cortas distancias es igual a la unidad, pero que se transforma asintóticamente en C/R, por lo que la energía potencial de interacción varía a grandes distancias como R^{-7} en vez de R^{-6}. A tales fuerzas se les conoce como *fuerzas retardadas de van der Waals-London* o *fuerzas retardadas de dispersión* y han sido experimentalmente estudiadas, comprobándose la validez de la teoría. Por ejemplo, debido a ellas, dos placas planas paralelas metálicas deben atraerse con una fuerza que varía como d^{-4}, siendo d la distancia entre ellas, resultado que confirma el experimento (véase el problema ilustrativo 17.2). A la aparición de estas fuerzas entre conductores neutros macroscópicos se le llama *efecto Casimir* y fue estudiado en la electrodinámica cuántica por diversos autores (Lifshitz *et al.,* 1956, etc.) y en la electrodinámica estocástica fundamentalmente por T. H. Boyer.

*17.3. Método autoconsistente de Hartree-Fock

El método aproximado más importante para resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas de más de un electrón y, en general, para problemas atómicos, moleculares y nucleares complicados, es el *método del campo autoconsistente,* que fue propuesto en su forma intuitiva por D. R. Hartree en 1928 y derivado independientemente mediante el método variacional por V. A. Fock en 1930. Si usamos el caso atómico como ejemplo, podemos describir la idea básica del método Hartree-Fock diciendo

que considera que cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de electrones y el núcleo y que, a su vez, contribuye a crear el campo efectivo para el resto de electrones. Por la complejidad del cálculo, se le utiliza sólo en forma numérica.[3]

Por ser más simples (aunque menos exactas) vamos a deducir las ecuaciones atómicas de Hartree, para después generalizarlas. Para ello consideramos un átomo que contiene N electrones y despreciaremos el acoplamiento espín-órbita. El hamiltoniano del k-ésimo electrón independiente es $\hat{H}_0(\mathbf{r}_k)$, pero la repulsión coulombiana lo acopla al resto de electrones y el hamiltoniano del átomo resulta

$$H = \sum_k \hat{H}_0(\mathbf{r}_k) + \sum_{k<l} V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) = \sum_k \hat{H}_0(\mathbf{r}_k) + \frac{1}{2}\sum_{l\neq k} V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l). \tag{17.25}$$

Se propone que la función de prueba es un producto de las funciones de onda de partículas independientes

$$\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\ldots\varphi_N(\mathbf{r}_N). \tag{17.26}$$

El valor esperado del hamiltoniano calculado con esta función de onda es

$$\langle\hat{H}\rangle = \sum_k \int \varphi_k^* \hat{H}_0 \varphi_k \, d^3r_k + \frac{1}{2}\sum_{l\neq k} \int \varphi_k^*\varphi_l^* V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)\varphi_k\varphi_l \, d^3r_k \, d^3r_l. \tag{17.27}$$

Queremos que esta cantidad sea estacionaria (de hecho, queremos que sea un mínimo) frente a cambios arbitrarios pequeños de la función de prueba. Si variamos las φ_k^* dejando las φ_k fijas, obtenemos

$$\delta\langle\hat{H}\rangle = \sum_k \int \delta\varphi_k^* \left[\hat{H}_0 + \sum_{l\neq k}\langle l|V(k,l)|l\rangle\right]\varphi_k \, d^3r_k, \tag{17.28}$$

cantidad que queremos que se anule. Pero las $\delta\varphi_k^*$ no son independientes, pues de la condición de que la norma de cada función de onda no se altere se sigue que

$$\int \delta\varphi_k^*\varphi_k \, d^3r_k = 0. \tag{17.29}$$

Para tomar en cuenta estas restricciones al calcular $\delta\langle\hat{H}\rangle$ empleamos el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange. Para ello multiplicamos (17.29) por la constante indeterminada E_k y restamos la suma de todas estas expresiones de la ecuación (17.28); se obtiene

$$\sum_k \int \delta\varphi_k^* \left[\hat{H}_0 + V_k - E_k\right]\varphi_k \, d^3r_k = 0, \tag{17.30}$$

[3] En general, los cálculos respectivos son muy complejos, pues normalmente las energías deben calcularse con aproximación de décimas o centésimas de eV, lo que equivale a cosa de una parte en 10^7 de las energías involucradas. En otras palabras, los resultados deben ser correctos hasta la séptima cifra decimal.

en donde se ha introducido la abreviación

$$V_k = \sum_{l\neq k} \langle l|V(k,l)|l\rangle = \sum_{l\neq k} \int \varphi_l^* V(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l)\varphi_l \, d^3 r_l; \tag{17.31}$$

$V_k(\mathbf{r}_k)$ representa el potencial promedio en el punto $\mathbf{r}_k$ ocupado por el electrón k, producido por el resto de los electrones. Como en la expresión (17.30) las variaciones arbitrarias $\delta\varphi_k^*$ pueden ya considerarse independientes, ella se cumplirá sólo si se satisface el siguiente sistema de ecuaciones de Hartree,

$$(\hat{H}_0 + V_k)\varphi_k = E_k\varphi_k. \tag{17.32}$$

Cada ecuación de Hartree es la ecuación de Schrödinger para un electrón atómico que se mueve en el campo producido por el núcleo (interacción contenida en $\hat{H}_0$) y el potencial promedio V_k producido por el resto de electrones. Vemos que el procedimiento nos ha permitido convertir formalmente el problema de N partículas acopladas en N problemas de una partícula, cada una de las cuales se mueve en un potencial común determinado por las restantes.

La falla más importante del método expuesto consiste en que no hemos tomado en cuenta el principio de exclusión en la solución del problema. Esto lo corrigió Fock, al sustituir la función de prueba (17.26) por la correspondiente función totalmente antisimetrizada, incluyendo la dependencia espinorial. Empleando la notación del capítulo 16, escribimos ahora

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_N) = \sum_{P_k} \hat{P}_k a_{P_k} \varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)\ldots\varphi_N(\xi_N). \tag{17.33}$$

El cálculo se complica, pero puede realizarse explícitamente. En ausencia de acoplamiento espín-órbita se obtiene un sistema de ecuaciones orbitales análogo al anterior, pero más complejo, que constituye las llamadas *ecuaciones de Fock-Dirac* (o, a veces, *ecuaciones de Hartree-Fock*):

$$(\hat{H}_0 + V_k)\varphi_k - \sum_{l\neq k} V_{kl}\varphi_l = E_k\varphi_k, \tag{17.34}$$

donde

$$V_{kl} = \int \varphi_k^* V(k,l)\varphi_l \, d^3 r_l = \langle k|V(k,l)|l\rangle. \tag{17.35}$$

V_{kl} es el potencial de intercambio, cuyo significado se discutió en la sección 16.3. Al comparar con las ecuaciones de Hartree, vemos que ellas se obtienen a partir de las de Fock-Dirac si despreciamos los efectos de intercambio.

Tanto las ecuaciones de Hartree como las de Fock-Dirac son integrodiferenciales, pues sólo se conocen los potenciales efectivos si se conocen las soluciones. El procedimiento numérico para resolverlas propuesto por Hartree consiste en encontrar una solución autoconsistente de la siguiente manera. Se hace una selección inicial $\varphi_k^{(0)}$ de las funciones φ_k, con las que se calcula una primera aproximación a los potenciales V_k (y V_{kl} en su caso), los cuales se introducen en el sistema de ecuaciones, que se resuelve para determinar una nueva aproximación $\varphi_k^{(1)}$ de las funciones de onda. Con estos nuevos valores se recalculan los potenciales efectivos y se repite el proceso, para obtener una siguiente aproximación $\varphi_k^{(2)}$, y así sucesivamente. El

procedimiento se continúa hasta que las funciones de onda que se obtienen coinciden (dentro de los errores permisibles) con las que se introdujeron en el paso anterior. Una vez determinadas estas soluciones, con ellas se calcula la energía mediante la fórmula

$$E = \sum_k E_k - \frac{1}{2}\sum_k \sum_{l\neq k} \left[\langle kl|\hat{V}(k,l)|kl\rangle - \langle kl|\hat{V}(k,l)|lk\rangle\right], \tag{17.36}$$

la cual se obtiene tomando el producto escalar de la ecuación (17.34) con φ_k, y sumando sobre todas las k (véase el problema 17.8). Las E_k representan una aproximación a la energía de ionización asociada a cada electrón. El método ha sido aplicado exitosamente en la solución de numerosos problemas; por ejemplo, Fock (1934) resolvió con su ayuda los problemas del Li y del Na.

17.4. Teoría de perturbaciones dependientes del tiempo

Vimos en el capítulo 14 que la aplicación de una perturbación a un sistema cuántico modifica su estado; por ejemplo, si el estado inicial ψ_n es uno de los eigenestados de $\hat{H}_0$, el estado final, eigenestado de $\hat{H} = \hat{H}_0 + V$, lo podemos escribir como

$$\Psi_n = \psi_n + \sum_k C_{nk}\psi_k.$$

El coeficiente $C_{nk} = \langle\psi_k|\Psi_n\rangle$ da la amplitud del estado k de $\hat{H}_0$ contenida en Ψ_n; por lo tanto, $P_{n\to k} \equiv |C_{nk}|^2$ es la probabilidad de que, como resultado de la perturbación, se realice la transición del estado inicial n al estado k. Este ejemplo muestra que uno de los efectos más significativos de una perturbación es que produce transiciones entre estados. En el problema ilustrativo 14.1 se estudió la acción polarizadora de un campo de radiación (oscilatorio) sobre un átomo, y cómo esto modifica la constante dieléctrica del medio; de hecho, es muy recomendable repasar ese problema antes de seguir adelante, como ilustración de un método particular para tratar un problema perturbativo dependiente del tiempo y evidenciar las transiciones resonantes que ocurren entre estados. Como en el capítulo 14 pusimos énfasis en los efectos de la perturbación sobre el espectro, vale la pena retomar el tema, para poner ahora el acento en el problema de las transiciones generadas por la perturbación.

Esto es lo que intentamos hacer ahora, sólo que abriremos el tratamiento a la posibilidad de que la perturbación pueda depender del tiempo, lo que nos dará la oportunidad de estudiar una gama mucho más amplia de fenómenos. Esto significa que lo que nos interesa es encontrar un tratamiento perturbativo de la ecuación completa de Schrödinger:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = (\hat{H}_0 + \hat{\mathcal{H}}(t))\psi \tag{17.37}$$

($\hat{\mathcal{H}}(t)$ representa el hamiltoniano perturbativo.) La solución general del problema no perturbado

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{(0)}}{\partial t} = \hat{H}_0\psi^{(0)} \tag{17.38}$$

puede escribirse en la forma (véase la ecuación (5.7)):

$$\psi^{(0)} = \sum_k C_k e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x), \tag{17.39}$$

en donde las φ_k son las eigenfunciones de $\hat{H}_0$, y E_k los correspondientes eigenvalores (nótese que hemos suprimido el superíndice $^{(0)}$ tanto en la función de onda como en la energía). Los coeficientes C_k del desarrollo están dados por la ecuación (5.21), que reescribimos con la presente notación en la forma

$$C_k = \int \varphi_k^*(x) \psi^{(0)}(x, t=0)\, dx. \tag{17.40}$$

Para resolver la ecuación (17.37) utilizamos el método de variación de parámetros inicialmente usado por Dirac, que consiste en escribir las soluciones en la forma (17.39), pero con las constantes C_k sustituidas por sendas funciones del tiempo por determinar,

$$\psi = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x). \tag{17.41}$$

Al sustituir en la ecuación (17.37) y simplificar, obtenemos

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x) = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} \hat{\mathcal{H}}(t) \varphi_k(x);$$

al multiplicar por φ_l^*, integrar sobre x y despejar queda

$$\dot{C}_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i(E_l - E_k)t/\hbar} \mathcal{H}_{lk}, \tag{17.42}$$

donde

$$\mathcal{H}_{lk} = \int \varphi_l^* \hat{\mathcal{H}}(t) \varphi_k \, dx. \tag{17.43}$$

Al integrar (17.42) sobre el tiempo, se obtiene (suponemos que la perturbación se aplica al tiempo $t = 0$):

$$C_l(t) = C_l(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_k \int_0^t C_k(t') e^{i\omega_{lk} t'} \mathcal{H}_{lk}\, dt'. \tag{17.44}$$

(Como es usual ω_{kn} está definida como $\omega_{kn} = (E_k - E_n)/\hbar$); el valor inicial $C_l(0)$ es, según se sigue de (17.40):

$$C_l(0) = \int \varphi_l^* \psi(t=0)\, dx. \tag{17.45}$$

Vamos a limitarnos al caso especial en el que antes de la perturbación el sistema se encuentra en un eigenestado de $\hat{H}_0$, que llamaremos φ_n; debemos entonces poner $\psi(t=0) = \varphi_n(x)$ y resulta de (17.45) que $C_k(0) = \delta_{nk}$. En este caso conviene llamar $\psi_n(t)$ a la función de onda buscada, agregar el índice n a los coeficientes del desarrollo (17.41) y escribir

$$\psi_n(t) = \sum_k C_{nk}(t) e^{-iE_k t/\hbar} \varphi_k(x) \tag{17.46}$$

con $C_{nk}(0) = \delta_{nk}$. Para resolver el sistema de ecuaciones integrales (17.44), que es exacto, hacemos un desarrollo perturbativo de los coeficientes C:

$$C_{nk}(t) = C_{nk}(0) + C_{nk}^{(1)}(t) + C_{nk}^{(2)}(t) + \cdots . \tag{17.47}$$

Al sustituir en la ecuación (17.44) se obtiene

$$\begin{aligned} C_{nl}(t) &= C_{nl}(0) + C_{nl}^{(1)}(t) + C_{nl}^{(2)}(t) + \cdots \\ &= C_{nl}(0) - \frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t \left(C_{nk}(0) + C_{nk}^{(1)}(t') + C_{nk}^{(2)}(t') + \cdots \right) e^{i\omega_{lk}t'} \mathcal{H}_{lk}\, dt' \\ &= C_{nl}(0) - \frac{i}{\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{ln}t'} \mathcal{H}_{ln}\, dt' - \frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t \left(C_{nk}^{(1)}(t') + \cdots \right) e^{i\omega_{lk}t'} \mathcal{H}_{lk}\, dt', \end{aligned}$$

de donde se sigue que

$$C_{nk}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar}\int_0^t e^{i\omega_{kn}t'} \mathcal{H}_{kn}(t')\, dt', \tag{17.48a}$$

$$\begin{aligned} C_{nl}^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar}\sum_k \int_0^t \left(C_{nk}^{(1)}(t') + \cdots \right) e^{i\omega_{lk}t'} \mathcal{H}_{lk}\, dt' \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' e^{i\omega_{lk}t'} \mathcal{H}_{lk}(t') e^{i\omega_{kn}t''} \mathcal{H}_{kn}(t''), \end{aligned} \tag{17.48b}$$

y así sucesivamente. Con frecuencia se reescribe $C_{nl}^{(2)}(t)$ en una forma más familiar, tomando en cuenta que los estados no perturbados, eigenestados de $\hat{H}_0$, constituyen una base completa,

$$\begin{aligned} C_{nl}^{(2)}(t) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \\ &\quad \times \langle l| e^{iE_l t''/\hbar} \mathcal{H}(t') e^{-iE_k t'/\hbar} |k\rangle \langle k| e^{iE_k t''/\hbar} \mathcal{H}(t'') e^{-iE_n t''/\hbar} |n\rangle \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \langle l| e^{i\hat{H}_0 t''/\hbar} \mathcal{H}(t') e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar} |k\rangle \\ &\quad \times \langle k| e^{i\hat{H}_0 t''/\hbar} \mathcal{H}(t'') e^{-i\hat{H}_0 t''/\hbar} |n\rangle, \end{aligned} \tag{17.48c}$$

expresión que se reduce a

$$C_{nk}^{(2)}(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt''\, \langle k|\, e^{i\hat{H}_0 t'/\hbar} \mathcal{H}(t') e^{i\hat{H}_0 (t''-t')/\hbar} \mathcal{H}(t'') e^{-i\hat{H}_0 t''/\hbar}\, |n\rangle\, . \tag{17.48d}$$

En la ecuación (17.48c) vemos aparecer elementos de matriz del hamiltoniano de interacción en la imagen de Heisenberg *respecto del hamiltoniano no perturbado,* es decir, en la descripción de interacción, como se explicó brevemente en el capítulo 9. La aproximación a primer orden, que es adecuada en muchos casos de interés, es válida mientras los coeficientes $C_{nk}(t)$ no difieren mucho de su valor inicial. Las ecuaciones (17.48) muestran que la aplicación de la perturbación produce transiciones hacia los estados conectados con el estado inicial a través de la matriz del potencial de perturbación, o de sus productos. Es conveniente prestar atención por separado a dos casos generales de sumo interés.

17.4.1. Perturbaciones que actúan durante tiempos finitos

Supóngase que el hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ describe un potencial V que se aplica en $t = 0$ y que desaparece después de un tiempo. Para tiempos t suficientemente mayores que la duración de V (por ejemplo, para $t = \infty$), los coeficientes C habrán adquirido su valor final y la función de onda será una superposición de eigenestados de $\hat{H}_0$, $\Phi_n = \sum_k C_{nk}(\infty)e^{-iE_k t/\hbar}\varphi_k(x)$. Como el coeficiente $C_{nk}(\infty)$ es la amplitud del estado estacionario k contenida en Φ_n, la probabilidad de transición del estado estacionario inicial n al estado estacionario k durante todo el tiempo que dura la perturbación es (a primer orden, véase (17.48a)):

$$w_{nk} = |C_{nk}^{(1)}(\infty)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\infty V_{kn}e^{i\omega_{kn}t}\,dt\right|^2. \tag{17.49}$$

Supóngase que el potencial V cambia muy poco durante intervalos de tiempo del orden de ω_{kn}^{-1}; en este caso, debido a las oscilaciones del integrando, la integral resulta pequeña. Concluimos que cuando una perturbación pequeña varía muy lentamente, es decir, en forma adiabática, un sistema en un estado estacionario no degenerado permanece en él. Cuando existe degeneración entre los estados k y n, el argumento anterior no se aplicara, pues $\omega_{kn} = 0$, y se producirán transiciones entre estos estados. En tal caso la teoría anterior no es satisfactoria, pero el problema puede resolverse explícitamente partiendo de las ecuaciones exactas (17.44) (véase el problema 17.10).

El caso extremo opuesto, que corresponde a la aplicación de un impulso de altura V y ancho Δt en el límite en que Δt tiende a cero, pero el área $V\Delta t$ permanece constante, es más difícil de analizar, pero nos permite observar un fenómeno interesante. Suponiendo que el impulso se aplica al tiempo t_1, obtenemos directamente de la ecuación (17.48a) con $\int_0^\infty dt = \int_{t_1}^{t_1+\Delta t} dt$ que

$$C_{nk}^{(1)} = \frac{V_{kn}}{h\omega_{kn}}e^{i\omega_{kn}t_1}\left(1 - e^{i\omega_{kn}\Delta t}\right). \tag{17.50}$$

El segundo término de esta expresión da los coeficientes del desarrollo de la eigenfunción Φ_n de $\hat{H}$ en términos de las eigenfunciones φ_n de $\hat{H}_0$ y, por lo tanto, no contribuye a las transiciones entre estados n y $k \neq n$. La probabilidad de la transición del estado inicial n al estado k, para impulsos pequeños, está dada entonces sólo por el primer término de la ecuación (17.50) y es (*cf.* la ecuación (14.16)):

$$w_{nk} = \frac{|V_{kn}|^2}{\hbar^2\omega_{kn}^2} = \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n - E_k)^2}. \tag{17.51}$$

Podemos verificar que la interpretación anterior es correcta y, por lo tanto, que también la ecuación (17.51) es correcta, analizando el significado de cada uno de los dos términos de la fórmula para $C_{nk}^{(1)}$, ecuación (17.50). En general, cualquiera que sea la magnitud del impulso, si conocemos las eigenfunciones Φ_k de $\hat{H}$ y φ_n de $\hat{H}_0$, podemos calcular la probabilidad de transición entre estos estados mediante la fórmula

$$w_{nk} = \left|\int \Phi_k^*\varphi_n\,dx\right|^2. \tag{17.52}$$

En el caso particular de que el impulso sea pequeño, los eigenvalores de $\hat{H}$ coinciden sustancialmente con los de $\hat{H}_0$, por lo que podemos escribir $\hat{H}_0\varphi_n = E_n\varphi_n$ y $\hat{H}\Phi_k \approx E_k\Phi_k$; de la primera de estas ecuaciones y la conjugada de la segunda se sigue ahora que

$$\begin{aligned}\int (\varphi_n \hat{H}^* \Phi_k^* - \Phi_k^* \hat{H}_0 \varphi_n)\, dx &= \int (\Phi_k^* \hat{H} \varphi_n - \Phi_k^* \hat{H}_0 \varphi_n)\, dx \\ &= \int \Phi_k^* V \varphi_n\, dx \\ &= \int (\varphi_n E_k \Phi_k^* - \Phi_k^* E_n \varphi_n)\, dx \\ &= (E_k - E_n) \int \Phi_k^* \varphi_n\, dx,\end{aligned}$$

y de aquí se obtiene a primer orden

$$\int \Phi_k^* \varphi_n\, dx = \frac{\int \Phi_k^* V \varphi_n\, dx}{E_k - E_n} \simeq \frac{\int \varphi_k^* V \varphi_n\, dx}{E_k - E_n} = \frac{V_{kn}}{\hbar \omega_{kn}}$$

(se tomó en cuenta que para una perturbación pequeña las eigenfunciones de $\hat{H}$ y $\hat{H}_0$ son iguales a orden cero); de aquí se sigue inmediatamente (17.51). El término que despreciamos al hacer la sustitución $\Phi_k^* \to \varphi_k^*$ corresponde al término adicional en (17.50), que también ahí debemos despreciar para calcular w_{nk}. Para verificar este último punto hacemos el siguiente cálculo complementario. La función de onda perturbada, eigenfunción de $\hat{H}$, es, a partir de (17.41):

$$\Phi_n = \psi_n(t) e^{iE_n t/\hbar} = \sum_k C_{nk}(t) e^{-i\omega_{kn} t} \varphi_k(x).$$

Al introducir aquí la segunda parte del coeficiente C_{nk} dado por la ecuación (17.50), obtenemos (con $t_1 + \Delta t \to t$):

$$\Phi_n = \varphi_n + \sum_k \frac{V_{nk}}{E_n - E_k} \varphi_k,$$

lo que coincide con los resultados de la teoría de perturbaciones independientes del tiempo (válida para $t \to \infty$). La parte restante del coeficiente C_{nk} se debe a que la perturbación se introdujo en $t = 0$, generándose un transitorio que origina las transiciones, como se mostró antes.

Pasemos ahora al caso de un potencial V que no depende del tiempo, salvo porque se conecta en $t = 0$ y se desconecta después de un tiempo largo. De las ecuaciones (17.47) y (17.48a) se sigue que

$$C_{nn} = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t V_{nn}\, dt = 1 - \frac{iV_{nn}}{\hbar} t \simeq e^{-iV_{nn}t/\hbar}, \tag{17.53}$$

que muestra que la corrección a la energía a primer orden es V_{nn}, en coincidencia con la teoría de perturbaciones independientes del tiempo. Análogamente,

$$C_{nk} = -\frac{iV_{kn}}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{kn} t'}\, dt' = \frac{V_{kn}}{\hbar \omega_{kn}} (1 - e^{i\omega_{kn} t}). \tag{17.54}$$

Igual que sucedió antes, el segundo término de esta expresión es el que transforma los estados estacionarios de $\hat{H}_0$ en los correspondientes estados estacionarios de $\hat{H}$. Tomando esto en cuenta, el término $C_{nk}^{(1)} = V_{kn}/\hbar\omega_{kn} = V_{kn}/(E_k - E_n)$ da la corrección a primer orden de la función de onda, en correspondencia con la teoría de perturbaciones independientes del tiempo. La probabilidad de transición entre el estado n y el k al tiempo t es

$$w_{nk} = |C_{nk}|^2 = \frac{|V_{kn}|^2}{\hbar^2\omega_{kn}^2}\left|1 - e^{i\omega_{kn}t}\right|^2 = \frac{4|V_{kn}|^2}{\hbar^2}\frac{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\omega_{kn}t}{\omega_{kn}^2}. \tag{17.55}$$

Para estados no degenerados w_{nk} permanece pequeña para todo tiempo si $|V_{kn}|$ es pequeña; por lo contrario, si $|V_{kn}|$ es grande, la ecuación (17.55) será válida sólo para tiempos suficientemente pequeños como para los que se cumpla que $|V_{kn}|t \ll \hbar$. Si el estado es degenerado, la amplitud de la transición entre estados degenerados ($\omega_{kn} = 0$) crece con el tiempo y la expresión anterior sólo es válida para tiempos cortos, como en el caso anterior de grandes perturbaciones. De aquí concluimos que basta la más pequeña perturbación para que en un sistema que se encuentra en un estado estacionario degenerado se produzcan transiciones entre los diversos estados degenerados.

La probabilidad de transición entre los estados n y k por unidad de tiempo la definimos como

$$W_{nk} \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{|C_{nk}|^2}{t} = \lim_{t\to\infty} \frac{4|V_{kn}|^2}{\hbar^2}\frac{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\omega_{kn}t}{\omega_{kn}^2 t}. \tag{17.56}$$

La función $(\operatorname{sen}^2\omega_{kn}t/2)\,/\,(\omega_{kn}^2 t)$ tiende a cero conforme el tiempo crece y es apreciablemente diferente de cero sólo para $|\omega_{kn}|t \leq \pi$, es decir, para transiciones entre estados con energías E_n y E_k tales que $|E_n - E_k|t \leq \pi\hbar$. Esto significa que para tiempos muy cortos, pueden realizarse transiciones debidas a la conexión de la perturbación entre estados cuyas energías difieren por una cantidad arbitraria. Pero conforme el tiempo transcurre, las transiciones más favorecidas resultan ser las que se producen entre estados que tienen energías cada vez más cercanas, hasta que, en $t \to \infty$, la transición neta es entre estados con la misma energía.

La función $(\operatorname{sen}^2\omega t)\,/\,(\pi t\omega^2)$ tiene en el límite de tiempos muy grandes el comportamiento de una función delta de Dirac:

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \omega t}{\pi t\omega^2} = \delta(\omega). \tag{17.57}$$

Para convencernos de ello, notamos primero que si $\omega \neq 0$, el límite es nulo, pero tiene un valor infinito para $\omega = 0$; por otra parte, la función está normalizada a la unidad,

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \omega t}{\omega^2 t}\, d\omega = 1.$$

En la figura 17.1 puede verse la estructura de esta función para tiempos finitos; de ella queda claro que en el límite $t \to \infty$, su comportamiento es precisamente el de $\delta(\omega)$, como ha mostrado el cálculo anterior. Por lo tanto, podemos escribir

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\omega_{kn}t}{\omega_{kn}^2 t} = \frac{\pi}{4}\delta(\tfrac{1}{2}\omega_{kn}) = \tfrac{1}{2}\pi\hbar\delta(E_n - E_k).$$

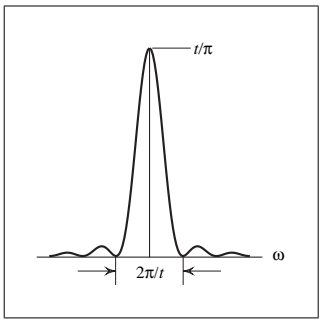

Figura 17.1. *Se muestra en forma cualitativa el comportamiento de la función* $(\text{sen}^2\,\omega t)/\pi\omega^2 t)$ *como función de* ω.

obtenemos

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{kn}|^2\delta(\omega_{kn}) = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{kn}|^2\delta(E_n - E_k). \tag{17.58}$$

El uso más importante de la expresión anterior corresponde al caso en que el estado k pertenece a un conjunto de estados finales en el continuo; por ejemplo, en problemas de dispersión por un potencial V de corto alcance (el estado final corresponde a partículas libres), o cuando una partícula (que es esencialmente libre) se produce como resultado de la interacción, etc. En estos casos, en un intervalo pequeño ΔE_k de energías finales hay un número $\Delta N(E_k)$ de estados con esencialmente la misma energía E_k, pero con diferente momento, polarización, etc., todos los cuales deben ser tomados en cuenta al calcular la probabilidad de transición a un estado con energía final E_k; nuestro interés debe concentrarse entonces no en W_{nk} sino en la cantidad $\sum_{\Delta E_k} W_{nk}$ a la que contribuyen todos los estados finales con energía dentro del intervalo ΔE_k. Si el número de estados con energía en $(E_k, E_k + dE_k)$ es $dN(E_k)$, debemos escribir

$$W_{nk} \to \sum_{\Delta E_k} W_{nk} \to \int_{\Delta N(E_k)} W_{nk}\, dN(E_k). \tag{17.59}$$

Por otro lado, si $\rho(E_k)$ es la densidad de estados finales con energía E_k, es decir, si el número de estados $dN(E_k)$ está dado por

$$dN(E_k) = \rho(E_k)\, dE_k, \tag{17.60}$$

(17.59) se escribe (a partir de aquí volvemos a llamar W_{nk} la cantidad que se obtiene después de sumar sobre los estados en el intervalo ΔN):

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar}\int_{E_k-\frac{1}{2}\Delta E_k}^{E_k+\frac{1}{2}\Delta E_k} |V_{nk}|^2\delta(E_n - E_k)\rho(E_k)\, dE_k,$$

es decir,

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar}|V_{nk}|^2\rho(E_k) \quad (E_k = E_n)\,, \tag{17.61}$$

expresión en la que se sobreentiende que las energías inicial y final son iguales. La fórmula que acabamos de derivar fue llamada por Fermi la *Regla de Oro* por sus numerosas e importantes aplicaciones en la teoría de transiciones. Al comparar

la ecuación (17.61) con la (17.58), vemos que lo que se ha hecho es sustituir la densidad $\delta(E_n - E_k)$, infinitamente angosta, por la densidad $\rho(E_k)$ de anchura finita. La ecuación (17.61) también es válida para describir a primer orden transiciones del continuo a un estado estacionario. Una aplicación importante de esta ecuación se estudia en la sección 20.2.[4]

17.4.2. Perturbaciones periódicas

Potenciales periódicos de la forma $V\cos\omega t$ los podemos expresar como combinaciones lineales de los hamiltonianos complejos

$$\hat{\mathcal{H}}^{\pm} = \hat{V}^{\pm} e^{\pm i\omega t}. \tag{17.62}$$

Como veremos a continuación, cada uno de estos dos hamiltonianos produce un efecto muy diferente, por lo que no se presenta interferencia entre ellos y se les puede

[4] No es complicado establecer la relación que existe entre el presente desarrollo perturbativo y la matriz S que se discute en la sección 20.10, lo que haremos aquí como referencia. Partimos de la representación de la función de onda del problema completo en términos de la base proporcionada por el problema no perturbado, ecuación (17.41), que escribimos en la forma más general

$$\psi(x,t) = \sum_k a_k(t)\varphi_k(x). \tag{A}$$

Si $\hat{U}(t,t_0)$ representa el operador de evolución del problema exacto, podemos reescribir esta ecuación en la forma

$$\psi(x,t) = \hat{U}(t,t_0)\psi(x,t_0) = \sum_k \hat{U}(t,t_0)a_k(t_0)\varphi_k(x),$$

de donde se sigue que

$$a_m(t) = \int dx\varphi_m^*(x)\psi(x,t)\,dx = \sum_k U_{mk}(t,t_0)a_k(t_0),$$

donde se puso

$$\hat{U}_{mk}(t,t_0) = \int \varphi_m^*(x)\hat{U}\varphi_n(x)\,dx = \langle m|\,\hat{U}(t,t_0)\,|n\rangle\,.$$

Se considerará que hasta $t = t_0$ (estado inicial, aún no perturbado) el sistema se encuentra en el estado $\varphi_n(x)$, por lo que debe ponerse $a_k(t_0) \to a_{nk}(t_0) = \delta_{kn}$. Esto da

$$a_{nm}(t) = U_{mn}(t,t_0). \tag{B}$$

Por lo tanto, la probabilidad de que se opere una transición del estado inicial n al estado m en el tiempo t es

$$w_{n\to m}(t) = |a_{nm}(t)|^2 = |U_{mn}(t,t_0)|^2\,. \tag{C}$$

Vemos que los elementos de matriz del operador de evolución determinan las amplitudes y probabilidades de transición entre estados. En la sección 20.10 se considera el límite $t_0 \to -\infty$, $t \to \infty$ y se introduce la matriz S como el correspondiente límite del operador de evolución,

$$S_{nm} = \lim_{\substack{t_0\to-\infty \\ t\to+\infty}} U_{nm}(t,t_0). \tag{D}$$

Este procedimiento permite determinar las probabilidades de transición (por unidad de tiempo) cuando ha cesado la interacción (la que se desconecta adiabáticamente en los límites considerados).

considerar por separado. Al sustituir en la fórmula general (17.48a), obtenemos para el coeficiente del desarrollo perturbativo a primer orden

$$C_{nk}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{kn}^{\pm} \int_0^t e^{i(\omega_{kn} \pm \omega)t'} \, dt'.$$

De aquí se sigue que todos los resultados del apartado anterior son aplicables al presente caso con la sustitución $\omega_{kn} \to \omega_{kn} \pm \omega$. En particular, la probabilidad de transición por unidad de tiempo resulta

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{nk}^{\pm}|^2 \rho(E_k) \tag{17.63a}$$

con las energías del sistema atómico en los estados inicial y final relacionadas por $\omega_{kn} \pm \omega = 0$, es decir,

$$E_k = E_n \mp \hbar\omega. \tag{17.63b}$$

La ecuación (17.56) se escribe en el caso presente (para tiempo finito) como

$$W_{nk}^{\pm} = \frac{4}{\hbar^2} |V_{kn}^{\pm}|^2 \frac{\operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}(\omega_{kn} \pm \omega)t}{(\omega_{kn} \pm \omega)^2 t}. \tag{17.64}$$

Este resultado muestra que cuando se cumple alguna de las condiciones $\omega_{kn} \pm \omega \simeq 0$, la probabilidad $W_{nk}^{\pm}$ crece con el tiempo y la transición se hace altamente probable. Se habla por ello en estos casos de transiciones resonantes, que son las más favorecidas por el sistema. En particular, las transiciones electromagnéticas que vamos a estudiar más adelante son resonantes.

Nótese que cualquier perturbación periódica, independientemente de su naturaleza física, tiende a producir transiciones entre los diversos estados atómicos; el caso de mayor interés para nosotros —aunque no el único de interés físico— ocurre cuando la perturbación se debe a un campo electromagnético externo.[5] En este caso $\hbar\omega$ es la energía de un fotón de frecuencia ω, la que debe sumarse o restarse de la energía atómica inicial para obtener la energía del estado final del átomo, según se sigue de la ecuación (17.63b). En el primer caso, es decir, cuando $E_k = E_n + \hbar\omega$, que corresponde a la acción perturbadora de $\hat{\mathcal{H}}^-$, el átomo gana la energía $\hbar\omega$, es decir, absorbe el fotón (fenómeno llamado de *absorción resonante* o *absorción inducida*). Por lo contrario, en el caso en que la perturbación queda descrita por $\hat{\mathcal{H}}^+$, se tiene que $E_k = E_n - \hbar\omega$, es decir, el átomo emite un fotón de frecuencia ω (*emisión inducida*). Así pues, las transiciones electromagnéticas inducidas por los hamiltonianos (17.62) corresponden a las transiciones inducidas estudiadas en el capítulo 9 y que quedaron caracterizadas por los coeficientes B de Einstein. Con los métodos desarrollados en este capítulo estamos en condiciones de profundizar más en su estudio y determinarlos, tema al cual prestamos atención en la siguiente sección.

17.5. Absorción y emisión de radiación

Vimos en la sección 13.5 que si despreciamos los efectos cuadráticos del campo electromagnético, el hamiltoniano de interacción entre el electrón y el campo se reduce a

[5] Un ejemplo simple e ilustrativo de estos fenómenos se estudia en el problema ilustrativo 14.1.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{e}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{r};t)\cdot\hat{\mathbf{p}}, \tag{17.65}$$

en donde se emplea la norma de Coulomb, $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$ (y $\mathbf{A}$ y $\hat{\mathbf{p}}$ conmutan). Vamos a empezar con la construcción del potencial vectorial que describe al campo de radiación. En las regiones libres de fuentes el potencial vectorial está dado por la ecuación de onda

$$\nabla^2\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2} = 0.$$

En esta sección estaremos interesados en la descripción de transiciones con energía y frecuencia bien definidas, por lo que nos interesan sólo soluciones monocromáticas de esta ecuación, las que pueden escribirse en la forma

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_-(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \mathbf{A}_+(\mathbf{r})e^{i\omega t}, \tag{17.66}$$

con $\mathbf{A}_+ = \mathbf{A}_-^*$, ya que $\mathbf{A}$ debe ser real. De los resultados de la sección anterior se sigue que el primer término de esta expresión corresponde a fenómenos de absorción de fotones, mientras que el segundo da lugar a procesos de emisión de fotones. Al sustituir en la ecuación de onda, encontramos que cada función $\mathbf{A}_\pm$ es solución de la ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2\mathbf{A}_\pm(\mathbf{r}) + \frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{A}_\pm(\mathbf{r}) = 0.$$

Podemos tomar, en particular,

$$\mathbf{A}_\pm(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0 e^{\mp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{17.67}$$

con $\mathbf{A}_0$ un vector real y constante; $\mathbf{k}$ es el momento del fotón (en unidades de $\hbar$) que se supone se propaga en la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{k}}$ y está dado por

$$\mathbf{k} = \hat{\mathbf{k}}\frac{\omega}{c}; \qquad \mathbf{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2}. \tag{17.68}$$

La condición de transversalidad $\nabla\cdot\mathbf{A}=0$ se reduce ahora a

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}_0 = 0. \tag{17.69}$$

Si escribimos

$$\mathbf{A}_0 = A_0\hat{\epsilon}, \qquad \hat{\epsilon}\cdot\mathbf{k} = 0, \quad \hat{\epsilon}^2 = 1, \tag{17.70}$$

el vector unitario $\hat{\epsilon}$ representa la dirección de polarización de la onda electromagnética; existen dos vectores $\hat{\epsilon}$ de polarización mutuamente ortogonales asociados a cada dirección $\mathbf{k}$ de propagación. En esta forma vemos que el campo electromagnético en el espacio libre, de frecuencia ω, impulso $\mathbf{k}$ y estado de polarización $\hat{\epsilon}$, está dado por

$$\mathbf{A} = 2A_0\hat{\epsilon}\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t). \tag{17.71}$$

Los vectores eléctrico y magnético asociados a ese campo son

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} = -2A_0 k\hat{\epsilon}\,\mathrm{sen}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t), \tag{17.72a}$$

$$\mathbf{B} = \nabla\times\mathbf{A} = 2A_0(\hat{\epsilon}\times\mathbf{k})\,\mathrm{sen}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t). \tag{17.72b}$$

La densidad media de energía (promediada sobre un período) que porta este campo es

$$u = \frac{1}{8\pi}\overline{(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2)}^t = \frac{A_0^2}{2\pi}\left(k^2\hat{\epsilon}^2 + (\hat{\epsilon}\times\mathbf{k})^2\right)\overline{\operatorname{sen}^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}^t.$$

Como $(\hat{\epsilon}\times\mathbf{k})^2 = k^2 - (\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{k})^2 = k^2$ (debido a (17.70)) y $\overline{\operatorname{sen}^2\omega t}^t = 1/2$, la expresión anterior se reduce a

$$u = \frac{A_0^2}{2\pi}k^2. \tag{17.73a}$$

Para estar en condiciones de tratar simplemente los estados de partícula libre vamos a suponer que el sistema cuántico por estudiar está encerrado en una caja cúbica de lado L (que posteriormente tomaremos como infinita). Como el volumen de esta caja es $V = L^3$, la energía total del campo electromagnético contenido en ella es

$$E_{\text{em}} = Vu = \frac{A_0^2 V}{2\pi}k^2, \tag{17.73b}$$

ya que u es homogénea. Por otro lado, como toda esta energía electromagnética contiene una única frecuencia ω, podemos caracterizarla mediante una densidad espectral. Para ello, recurrimos a la fórmula de Planck, ecuación (1.4), que da la relación entre la energía media de los osciladores del campo E_{em} y la densidad espectral $\rho(\omega)$[6]

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3}E_{\text{em}}. \tag{17.73c}$$

Nótese que hemos dividido entre dos, pues en (1.4) se toman en cuenta los dos posibles estados de polarización, mientras que aquí hemos fijado una dirección para $\hat{\epsilon}$.[7] Si eliminamos E_{em} de las dos últimas ecuaciones obtenemos una expresión para la densidad espectral asociada a una amplitud A_0 del campo,

$$\rho(\omega) = \frac{V\omega^4}{4\pi^3 c^5}A_0^2. \tag{17.74}$$

[6] En la fórmula de Planck (1.4) $\bar{E}(\omega)$ representa la energía de equilibrio de los osciladores materiales (de las paredes). Aquí se está agregando la consideración de que la energía de equilibrio de un oscilador es independiente de su naturaleza, por lo que $\bar{E}(\omega)$ se puede identificar con la energía de equilibrio de los osciladores del campo. Con esta identificación, la ecuación (17.73c) cobra un sentido más general, que es el usualmente considerado (véase la siguiente nota).

[7] Dada la importancia de este resultado, conviene tener presente su derivación cuántica, la que se hace siguiendo las ideas expuestas en el capítulo 5. Partimos de la ecuación (5.18), que da el número de estados de partícula libre dentro del cubo de normalización de volumen V, con momento entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$,

$$d^3n = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\,d^3p = \frac{1}{h^3}\int_V d^3x\,d^3p = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}p^2\,dp\,d\Omega_p.$$

La segunda igualdad asigna un estado por cada celda del espacio fase de volumen h^3; éste es el sentido de la proposición estadística fundamental de Bose. Consideraremos el caso de una distribución isotrópica de los momentos, de tal forma que la integral sobre el ángulo sólido da simplemente 4π; para el campo de radiación se cumple que $p = \hbar\omega/c$, y se obtiene

$$dn(\omega) = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3}\,p^2\,dp = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3}\,d\omega.$$

En la literatura es frecuente que varios de los resultados que vamos a obtener se expresen en términos de fotones y, por lo tanto, la energía $E_{\rm em}$ en la caja se asocia a un número medio N de fotones de frecuencia ω. Aunque este lenguaje será ajeno al presente tratamiento, en el que el campo se describe en términos clásicos, es conveniente obtener una expresión para N con fines de referencia, la que utilizaremos ocasionalmente. La relación se sigue de poner $E_{\rm em} = N\hbar\omega$ y combinar con (17.73b), para obtener

$$A_0^2 = \frac{2\pi\hbar c^2 N}{V\omega}, \tag{17.75}$$

o bien, sustituyendo en la ecuación (17.73c),

$$\rho\,(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2 c^3} N. \tag{17.76}$$

En lo que sigue escribiremos el campo, según convenga, en términos de la amplitud A_0 o de la densidad espectral $\rho(\omega)$. Es importante distinguir claramente entre la densidad espectral $\rho(\omega)$ y la densidad de estados finales $\rho(E_k)$. Por último podemos expresar el campo en la forma

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_-(\mathbf{r},t) + \mathbf{A}_+(\mathbf{r},t) = A_0\hat{\epsilon}[e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}]. \tag{17.77}$$

Vamos a concentrarnos por el momento en procesos de emisión inducida. El hamiltoniano de interacción debe incluir entonces sólo la parte de $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ asociada a la emisión de fotones, $\mathbf{A}_+(\mathbf{r},t)$, y es, tomando en cuenta la ecuación (17.62):

$$\hat{\mathcal{H}}^+ = -\frac{e}{mc}\mathbf{A}_+(\mathbf{r},t)\cdot\hat{\mathbf{p}} = \hat{V}^+ e^{i\omega t}, \tag{17.78}$$

donde

$$\hat{V}^+ = -\frac{e}{mc} A_0 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}. \tag{17.79}$$

La probabilidad de transición por unidad de tiempo resulta (de (17.63a)):[8]

$$W_{nk} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|\hat{V}^+|k\rangle|^2\rho(E_k) = \frac{2\pi e^2 A_0^2}{m^2\hbar c^2}|\langle n|e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|k\rangle|^2\rho(E_k). \tag{17.80}$$

Hasta aquí hemos considerado un sólo estado de polarización, por lo que para describir el campo completo es necesario multiplicar por 2 el resultado anterior. Ahora podemos escribir la energía del campo electromagnético debida a los modos con frecuencia en el intervalo ω, $\omega + d\omega$ en las formas alternas equivalentes

$$dE(\omega) = E(\omega)dn(\omega) = V\rho(\omega)d\omega,$$

de donde se sigue, combinando con el resultado anterior:

$$\rho(\omega) = \frac{E(\omega)}{V}\frac{dn(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3}E(\omega),$$

que es el resultado dado arriba.

[8] El lector debe notar con cuidado que aquí se emplea un lenguaje convencional, no carente de dificultades. Abusando del procedimiento —legítimo en matemáticas— de separar *arbitrariamente* el hamiltoniano total del sistema H en dos partes, se habla de transiciones entre estados estacionarios de una de ellas y no entre estados físicos reales del sistema completo. Puesto que el hamiltoniano depende del tiempo, la ecuación de Schrödinger no posee soluciones estacionarias estrictas. Este problema, que ha recibido muy poca atención, ha sido estudiado, por ejemplo, por G. Lochak, principalmente en notas en los *C. R. Acad. Sc.* (París) a partir de 1971.

Determinaremos ahora la densidad de estados finales $\rho(E_k)$. Puesto que, por hipótesis, el sistema atómico emite un fotón, habrá fotones libres en el estado final, a los que les podemos aplicar directamente la ecuación (5.18) normalizando dentro de una caja de volumen V, para escribir el número de posibles estados contenidos en d^3p como

$$d^3n = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\, d^3p = \frac{Vp^2}{(2\pi\hbar)^3}\, dp\, d\Omega_p. \tag{17.81}$$

Reescribimos ahora esta expresión en la forma

$$d^3n = \frac{Vp^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{dp}{dE}\, d\Omega_p\, dE.$$

La densidad de estados finales dentro del ángulo sólido $d\Omega_p$ la obtenemos de la ecuación (17.60), lo que da

$$d\rho(E) = \frac{d^3n}{dE} = \frac{Vp^2}{(2\pi\hbar)^3}\frac{dp}{dE}\, d\Omega_p. \tag{17.82}$$

ésta es la expresión que se utiliza como punto de partida para calcular la densidad de estados en el continuo en cada caso particular. En nuestro problema la partícula libre final es un fotón, para el cual $dp/dE = d(E/c)/dE = 1/c$; luego, poniendo $p = \hbar\omega/c$ queda

$$d\rho(E) = \frac{Vp^2}{8\pi^3\hbar^3 c}\, d\Omega_p = \frac{V\omega^2}{8\pi^3\hbar c^3}\, d\Omega_p. \tag{17.83}$$

Al sustituir este resultado en la ecuación (17.80) y usar (17.74), obtenemos

$$dW_{nk} = \frac{\pi e^2\rho(\omega)}{m^2\hbar^2\omega^2}\left|\langle n|e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|k\rangle\right|^2 d\Omega_p. \tag{17.84}$$

Ahora nos concentramos en el elemento de matriz. Los valores de r que contribuyen de manera significativa a las integrales que lo determinan son del orden del radio atómico a o menores, debido al decaimiento exponencial de las funciones de onda. Luego las r de importancia en el exponencial del elemento de matriz no exceden tales valores, lo que significa que si $|\mathbf{k}|$ no es excesivamente grande, este exponencial lo podemos aproximar por la unidad. Ésta es la llamada *aproximación de onda larga,* que para átomos ligeros y radiación en el visible es perfectamente válida; por ejemplo, valores característicos son $a \sim 10^{-8}$ cm; $\lambda = 1/k \sim 10^{-5}$ cm, es decir, $ka \sim 10^{-3}$. Usar esta aproximación equivale a escribir $\mathbf{A}_+$ como independiente de las coordenadas,

$$\mathbf{A}_+(r,t) = A_0\hat{\epsilon}e^{i\omega t},$$

y, por lo tanto, el vector eléctrico también resulta independiente de la posición, $\mathbf{E}_+ = -(i\omega/c)\mathbf{A}_+$. A este campo uniforme en el interior del átomo le corresponde el potencial de interacción (dependiente del tiempo) $V = -e\mathbf{E}_+\cdot\mathbf{r} = -\mathbf{E}_+\cdot\mathbf{d}$, que describe el acoplamiento del dipolo eléctrico atómico $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ con el campo $\mathbf{E}_+$. Vemos que la aproximación de onda larga conduce a las transiciones dipolares previamente estudiadas, es decir, las generadas por el acoplamiento del dipolo

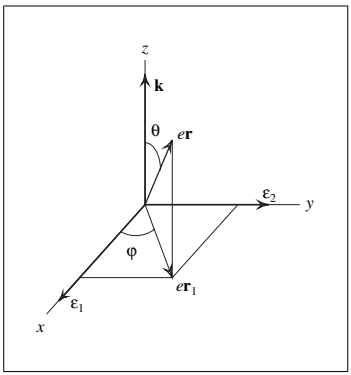

Figura 17.2. *El vector* $\hat{\mathbf{k}}$ *representa la dirección en que se propaga el fotón,* $\hat{\epsilon}_1$ *y* $\hat{\epsilon}_2$ *sus posibles estados de polarización y* $e\mathbf{r}$ *el momento dipolar del átomo.*

eléctrico atómico y el campo externo.[9] Haciendo la aproximación dipolar $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1$ en la ecuación (17.84) obtenemos

$$dW_{nk} = \frac{\pi e^2 \rho(\omega)}{m^2\hbar^2\omega^2} |\langle n|\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|k\rangle|^2 d\Omega_p. \tag{17.85}$$

Con ayuda de la fórmula (9.96) vemos que

$$\langle k|\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|n\rangle = im\omega_{nk}\langle k|\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|n\rangle,$$

con lo que podemos escribir

$$dW_{nk} = \frac{\pi e^2}{\hbar^2}\rho(\omega)|\langle n|\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|k\rangle|^2\, d\Omega_p. \tag{17.86}$$

Nos limitaremos al estudio de fotones emitidos con cualquier polarización, por lo que deberemos promediar sobre los dos posibles valores de $\hat{\epsilon}$, asignándoles pesos iguales. El promedio sobre los estados de polarización de $|\langle n|\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}|k\rangle|^2$ podemos escribirlo como $\sum_{ij}\overline{\epsilon_i\epsilon_j}\langle n|x_i|k\rangle\langle k|x_j|n\rangle$, considerando que para el caso no polarizado las dos direcciones de polarización $\hat{\epsilon}_1$ y $\hat{\epsilon}_2$ (véase la figura 17.2) son igualmente probables. Como para un sistema con simetría central todas las direcciones $\hat{\mathbf{k}}$ de emisión son igualmente probables resulta

$$\overline{\epsilon_x} = \overline{\epsilon_y} = \overline{\epsilon_z} = 0, \tag{17.87a}$$

$$\overline{\epsilon_x^2} = \overline{\epsilon_y^2} = \overline{\epsilon_z^2} = \tfrac{1}{3}\overline{\epsilon^2} = \tfrac{1}{3}. \tag{17.87b}$$

[9] De manera un poco más detallada la transición del acoplamiento $V^+ = -(e/mc)\mathbf{A}_+\cdot\mathbf{p}$ al acoplamiento dipolar $-e\mathbf{E}_+\cdot\mathbf{r}$ puede hacerse con los siguientes pasos. Recordamos que en el formalismo lagrangiano se demuestra que al potencial se le puede agregar una derivada total respecto del tiempo sin afectar las ecuaciones de movimiento. Aprovechando esto, al potencial $-(e/mc)\mathbf{A}_+\cdot\mathbf{p} = -(e/c)\mathbf{A}_+\cdot\dot{\mathbf{x}}$ le agregamos el término $(d/dt)\,[(e/c)\mathbf{A}_+\cdot\mathbf{x}]$ para obtener $V \to V' = (e/c)\dot{\mathbf{A}}_+\cdot\mathbf{x}$; el resultado deseado $-e\mathbf{E}_+\cdot\mathbf{r}$ se sigue de aquí al tomar en cuenta que $(1/c)\,\dot{\mathbf{A}}_+ = -\mathbf{E}_+$. En la literatura se emplean ampliamente ambos acoplamientos para tratar el problema atómico, pero la transición de un acoplamiento al otro debe hacerse en general con cuidado. Una discusión detallada, con referencias, puede verse en W. E. Lamb, R. R. Schlicher y M. O. Scully, *Phys. Rev.* **A36** (1987) 2763.

Por otra parte, cada evento de absorción o emisión es independiente de otros procesos similares, por lo que ϵ_i y ϵ_j están descorrelacionados si se refieren a direcciones diferentes, lo que significa que debemos poner

$$\overline{\epsilon_i \epsilon_j} = \tfrac{1}{3}\delta_{ij}. \tag{17.87c}$$

De esta forma obtenemos

$$\sum_{ij} \overline{\epsilon_i \epsilon_j} \langle n|x_i|k\rangle\langle k|x_j|n\rangle = \frac{1}{3}\sum_i \langle n|x_i|k\rangle\langle k|x_i|n\rangle = \frac{1}{3}|\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2.$$

Al sustituir este resultado en la ecuación (17.86) queda

$$dW_{nk} = \frac{\pi e^2}{3\hbar^2}\rho(\omega)|\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2 d\Omega. \tag{17.88}$$

Puesto que se ha supuesto isotrópica la radiación, podemos realizar de manera inmediata la integración angular, lo que da para la probabilidad de transición dipolar por unidad de tiempo de un átomo del estado n al estado k con emisión de frecuencia $\omega = \omega_{nk}$ en cualquier dirección y con cualquier polarización,

$$W_{nk} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}\rho(\omega)|\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2. \tag{17.89}$$

Esta cantidad fue antes escrita (en forma un poco diferente) en términos de los coeficientes B_{nk} de Einstein. La ecuación (9.79), traducida al lenguaje usado en esta sección (con $N_n = 1$, sólo transiciones inducidas), es:

$$W_{nk} = B_{nk}\rho(\omega). \tag{17.90}$$

Al igualar las dos últimas expresiones y tomar en cuenta (9.83), obtenemos los coeficientes B de Einstein (véase el problema 17.14):

$$B_{kn} = B_{nk} = \frac{4\pi^2 e^2}{3\hbar^2}|\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2. \tag{17.91}$$

El coeficiente A_{nk} de Einstein se sigue ahora de la fórmula (9.90),

$$A_{nk} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}B_{nk} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3}|\mathbf{r}_{nk}|^2. \tag{17.92}$$

Este resultado coincide con el hallado previamente, ecuación (9.98). Más adelante haremos algunos comentarios sobre la derivación estrictamente cuántica de esta fórmula (sin emplear las relaciones fenomenológicas de Einstein). La igualdad de Einstein $B_{kn} = B_{nk}$ se sigue inmediatamente de (17.89), pues de ella se obtiene W_{kn} con el intercambio $n \leftrightarrow k$, que da $\omega_{nk} \to \omega_{kn} = -\omega_{nk}$; el signo negativo no afecta $\rho(\omega) = \rho(|\omega|)$ ni $|\mathbf{r}_{nk}|^2 = |\mathbf{r}_{kn}|^2$, por lo que se obtiene $W_{nk} = W_{kn}$, y de ahí el resultado buscado.

La descripción anterior corresponde a la aproximación dipolar eléctrica (transiciones $E1$). Para estudiar el efecto del resto de los momentos multipolares atómicos, hacemos un desarrollo de Taylor del exponencial en (17.84):

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \tfrac{1}{2}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})^2 + \cdots$$

Para tomar en cuenta el término de primer orden, es preciso calcular el elemento de matriz del operador

$$(\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \tfrac{1}{2}\left[(\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + (\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r})(\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{k})\right] + \tfrac{1}{2}(\mathbf{k}\times\hat{\epsilon})\cdot(\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}})$$

(la validez de esta expresión se comprueba desarrollando el doble producto vectorial). En el primer término podemos sustituir el elemento de matriz de $\hat{\mathbf{p}}$ por el de $\mathbf{r}$ como se hizo antes (introduciendo auxiliarmente una suma sobre estados intermedios) y en el último podemos introducir el vector magnético, ecuación (17.72b), en vez del producto $\mathbf{k}\times\hat{\epsilon}$ y el momento orbital en vez de $\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}$. Se obtiene una expresión de la forma

$$\langle(\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\rangle = C_1\langle(\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\rangle + C_2\langle\mathbf{B}\cdot\hat{\mathbf{L}}\rangle.$$

Como es evidente, el primer término se refiere al efecto del momento cuadrupolar eléctrico (transiciones E2), mientras que el segundo genera transiciones debidas al momento dipolar magnético del átomo (transiciones M1).[10] Continuando con este procedimiento, podríamos calcular, en principio, las probabilidades de transición asociadas a cualquier multipolo y las correspondientes reglas de selección. El tema se desarrolla en textos más avanzados o especializados y aquí no insistiremos más en él. Podemos, sin embargo, estimar el orden de magnitud relativo de las diferentes contribuciones sin necesidad de hacer cálculos explícitos. Esto lo logramos desarrollando el exponencial con ayuda de la ecuación (13.120), que reescribimos en la forma

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum(-i)^l j_l(kr)P_l(\cos\theta),$$

en donde θ representa el ángulo entre los vectores $\mathbf{k}$ y $\mathbf{r}$. Para valores pequeños de su argumento podemos aproximar las funciones esféricas de Bessel como (véase Apéndice Matemático A.6, ecuación (A.76))

$$j_l(kr) = \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!} + \cdots,$$

que muestra que al multipolo de orden l le corresponde un factor numérico del orden de $(ka)^{2l}$ en la probabilidad de transición. Como $ka \ll 1$, sólo los multipolos más bajos contribuyen significativamente a la probabilidad de transición. Por ejemplo, en el caso mencionado más arriba con $ka \simeq 10^{-3}$, si la probabilidad de transición E1 la tomamos como 1, la de la transición cuadrupolar será $(10^{-3})^2$, es decir, un millón de veces menor.

Regresando a las transiciones atómicas, vemos que la mecánica cuántica conduce en forma natural a los coeficientes B de Einstein (transiciones estimuladas), pero que para obtener el coeficiente A (transiciones espontáneas) tuvimos que recurrir a métodos fenomenológicos. Una cuestión de gran interés que surge de inmediato es: ¿cómo podemos obtener A_{nk} a partir de una teoría fundamental? Como hemos dicho, Dirac entendió que esto podría lograrse si en vez de perturbar el electrón atómico con un campo clásico, éste se sustituye por un *campo cuantizado*. La cuantización del campo podemos lograrla de manera simple sustituyendo los osciladores

[10] En general, si las transiciones se deben al multipolo de orden 2^l, las transiciones son El o Ml, según el caso.

clásicos que describen el campo por osciladores cuánticos, es decir, reescribiendo la ecuación (17.77) en la forma

$$\hat{\mathbf{A}} = \hat{a}\hat{\epsilon}A_{-}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + \hat{a}^{\dagger}\hat{\epsilon}A_{+}(\mathbf{r})e^{i\omega t}, \tag{17.93}$$

donde

$$A_{\pm}(\mathbf{r}) = A_0 e^{\mp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Esta expresión coincide con la ecuación (17.77), con la salvedad de que hemos agregado los operadores $\hat{a}$ y $\hat{a}^{\dagger}$ como coeficientes de cada oscilador, con $[a, \hat{a}^{\dagger}] = 1$. La razón por la que este cambio resuelve el problema es la siguiente. Con la ayuda de la ecuación (17.76) podemos escribir la ecuación (17.89) para la probabilidad de absorción resonante de fotones en la forma:

$$W_{nk}^{\text{abs}} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} N |\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2, \tag{17.94}$$

en donde N representa el número medio de fotones presentes, dado por $N = \langle \hat{a}^{\dagger}\hat{a} \rangle$. Vemos que la probabilidad de absorción resulta proporcional a N, factor que se origina porque en el cálculo de la probabilidad W_{nk} aparece el valor esperado $\langle N|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|N\rangle$, que da N usando la ecuación (11.54). En nuestro cálculo cuántico vimos que para describir la absorción debemos usar $\mathbf{A}_{-}$, mientras que la emisión requiere el uso de interacciones con $\mathbf{A}_{+}$. Como se ve a partir de la ecuación (17.93), $\mathbf{A}_{-}$ viene acompañada de $\hat{a}$ y $\mathbf{A}_{+}$ de $\hat{a}^{\dagger}$, por lo que para pasar de la descripción de absorciones a la de emisiones (intercambio de $\mathbf{A}_{+}$ y $\mathbf{A}_{-}$), es necesario hacer el intercambio de operadores $\hat{a} \leftrightarrow \hat{a}^{\dagger}$. Esto trae como consecuencia que la probabilidad de emisión resulte proporcional al valor esperado de $\langle N|\hat{a}\hat{a}^{\dagger}|N\rangle = \langle N|\hat{a}^{\dagger}\hat{a} + 1|N\rangle = N + 1$, por lo que en vez del valor dado por (17.94) se obtiene para ella

$$W_{nk}^{\text{em}} = \frac{4e^2\omega^3(N+1)}{3\hbar c^3} |\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2. \tag{17.95a}$$

Vemos que, a diferencia del caso anterior, la probabilidad de emisión *no* se anula cuando no hay campo externo, es decir, cuando se toma $N = 0$. En este último caso se obtiene

$$W_{nk}^{\text{em}}(N=0) \equiv A_{nk} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle n|\mathbf{r}|k\rangle|^2, \tag{17.95b}$$

que es precisamente el resultado obtenido antes para la probabilidad de emisión espontánea ecuación (17.92). Este resultado confirma que la cuantización del campo electromagnético —es decir, la transición a la electrodinámica cuántica— es suficiente para explicar fenómenos tan delicados como son el decaimiento espontáneo de los estados excitados atómicos, la distribución de Planck, etc., e incluso, como ya lo hemos dicho (en la sección 15.4), el corrimiento Lamb, el momento magnético anómalo del electrón, etc.[11] En el problema ilustrativo 17.7 se aplica el procedimiento que se acaba de estudiar para cuantizar el campo electromagnético y se demuestra que la teoría obtenida genera de manera natural los coeficientes A_{nk} de

[11] Obsérvese que fórmulas como la (17.94) o (17.95*a*, *b*) dan los coeficientes A y B para cualquier sistema (no necesariamente átomos). Al sustituir en la condición de equilibrio *los elementos de matriz se cancelan* y se obtiene que para todos los sistemas la distribución del campo de equilibrio

Einstein como producto de la interacción del acoplamiento entre el átomo modelo y el campo.[12]

Desde el descubrimiento de Planck se sabía que el campo de radiación posee propiedades cuánticas. Ahora vemos que sólo cuando se les toma debidamente en cuenta se obtiene una teoría carente de dificultades, como la predicción de estados excitados estacionarios, etc. Desde el punto de vista formal, puede considerarse que se dispone así de una teoría acabada. En cuanto al sentido físico de estos resultados, podemos entenderlo como sigue. Al cuantizar el campo electromagnético, sus osciladores adquieren la energía del punto cero, por lo que aun cuando se tome $N = 0$ en las expresiones anteriores, permanece el campo fluctuante de vacío, con el que interactúa el electrón atómico. Este campo de vacío podemos caracterizarlo introduciendo en la ecuación (1.4) la energía del oscilador que corresponde al estado base, $E_0 = {}^1\!/_2\hbar\omega$, lo que da la densidad espectral del vacío:[13]

$$\rho_0(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2 c^3}. \tag{17.96}$$

Nótese que en la transición del campo clásico (ecuación (17.77)) al cuántico (ecuación (17.93)) el potencial vectorial se transformó en un operador (que opera en el espacio de Hilbert de los estados del campo electromagnético). Al calcular con su ayuda los vectores $\mathbf{E}$ y $\mathbf{B}$, ellos también resultan operadores (lineales en $\hat{a}$ y $\hat{a}^\dagger$), que no conmutan entre sí ni con el hamiltoniano $(1/8\pi)\,(\hat{\mathbf{E}}^2 + \hat{\mathbf{B}}^2)$, y que ahora se refieren a cantidades fluctuantes. Es precisamente la mínima energía de tales fluctuaciones la que corresponde a la del campo de vacío, como vimos en el capítulo 11.[14]

El resultado anterior nos permite ver en qué momento, en el cálculo fenomenológico estadístico de Einstein para determinar la densidad espectral de equilibrio (estudiado en la sección 9.7 mediante la introducción de los coeficientes A y B), se introduce una hipótesis cuántica, que la debe haber en cuanto que el método empleado conduce a la distribución de Planck. En ocasiones se pretende que tal hipótesis se introduce al considerar dos niveles atómicos discretos, entre los que se realizan las transiciones. Pero que esto no es así lo demostró el propio Einstein (en colaboración con Ehrenfest) en un trabajo posterior en el que se hace la misma

está dada por la expresión *universal*

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3/(\pi^2 c^3)}{(N_k/N_n) - 1}.$$

Esta universalidad de la densidad de equilibrio está garantizada por las relaciones de Einstein $B_{nk} = B_{kn} = \text{const}\,\omega^3 A_{nk}$ (ecuaciones (9.83) y (9.90)), combinadas con la universalidad del cociente de poblaciones N_k/N_n.

[12] En el capítulo 23 se estudia este problema desde una perspectiva un tanto diferente.

[13] Una derivación cuántica de este resultado se da en la sección 21.4 (ecuación (21.61)). Véase también la nota al pie 17.7.

[14] Nótese que al transformar el potencial vectorial $\mathbf{A}$ en un operador $\hat{\mathbf{A}}$ se transforman las propias ecuaciones de Maxwell de relaciones entre funciones a (las mismas) relaciones entre operadores. Éste es precisamente el cambio que se hace para pasar de las ecuaciones clásicas de Hamilton a las correspondientes ecuaciones cuánticas de Heisenberg. Luego el paso (electrodinámica clásica) → (electrodinámica cuántica) es enteramente análogo y tan fundamental (y tiene por lo tanto implicaciones similares) como la transición (mecánica clásica) → (mecánica cuántica).

El origen y el papel fundamental que desempeña el campo fluctuante del punto cero en la teoría cuántica se analizan desde otra perspectiva en la sección 23.3.

derivación, con idénticos resultados, pero insertando los niveles considerados en un continuo. La hipótesis cuántica se introduce cundo propuso que la probabilidad de la transición espontánea $A_{n\to k}$ es diferente de cero, pues la física clásica (e incluso la propia mecánica cuántica, con sus niveles excitados absolutamente estacionarios) predice que $A_{n\to k} = 0$. Sólo cuando se cuantiza el campo de radiación se obtiene $A_{n\to k} \neq 0$. Por otra parte, el cálculo anterior muestra que $A_{n\to k}$ es de origen electromagnético, como ya lo dejaba entrever la relación $A_{n\to k} \sim B_{n\to k}$ deducida en la sección 9.7 (y aquí verificada). Es interesante observar que la condición de balance energético exige que $A_{n\to k} \neq 0$, pues si se toma $A_{n\to k} = 0$, ella se reduce a $N_m B_{mn}\rho(\omega, T) = N_n B_{nm}\rho(\omega, T)$, expresión que para ρ finita y diferente de cero implica que o bien $N_m = N_n$, o bien que el cociente B_{mn}/B_{nm} es función de la temperatura, conclusiones, ambas, erróneas. Tampoco pueden dejarse de lado las absorciones estimuladas sin caer en contradicciones. Lo que sería posible es dejar de lado las emisiones estimuladas (suponer $B_{nm} = 0$), lo que conduce a $N_m B_{mn}\rho(\omega, T) = N_n A_{nm}$, con solución

$$\rho(\omega, T) = \frac{N_n}{N_m}\frac{A_{nm}}{B_{mn}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\hbar\omega/kT} \quad (\hbar\omega = E_n - E_m),$$

que es la ley (aproximada) de Wien. Vemos que la hipótesis de equilibrio exige que se tome $A_{n\to k} \neq 0$ en todo caso. Escrita en la forma en que lo acabamos de hacer, queda en claro que la ley de Wien, aunque sólo aproximada, tiene ya un sentido cuántico, al utilizar en su derivación el coeficiente A_{nm}. Sin que se supiera y sin que se identificara que la constante que aparece en el exponente es una constante *fundamental* (pero sí universal), la ley de Wien fue ya una ley cuántica, como lo fueron también, a su manera, el principio de Ritz o la ley numérica de Balmer.

Cuando se desarrolla seriamente la teoría de segunda cuantización, cuya idea directriz se ha bosquejado aquí y en la que nos extendemos un poco más en el problema ilustrativo 17.7, y se vencen varios complejos problemas que surgen al paso de este programa, es decir cuando se construye la teoría de la electrodinámica cuántica (en la que tanto electrones como campo son tratados en segunda cuantización en forma relativista), se está en condiciones de estudiar con gran precisión una importante variedad de fenómenos físicos complejos. Todas las predicciones comprobadas de esta teoría han corroborado su exactitud y validez. Sin embargo, se trata de una estructura relativamente abstracta, bastante alejada del nivel empírico usual de otras ramas de la física y que, pese a lo dicho, contiene fuertes dificultades matemáticas aún no resueltas.

Una aplicación importante de los resultados anteriores es el láser; hemos visto que la presencia de un campo electromagnético de frecuencia ω *estimula* la emisión atómica de la correspondiente frecuencia. Por lo tanto, si se excitan átomos a un nivel apropiado y se crea a su alrededor un campo de frecuencia igual a la de emisión, resulta posible generar luz intensa, coherente y (prácticamente) monocromática. El dispositivo diseñado con este propósito es el láser (acrónimo de la frase inglesa *light amplification by stimulated emission of radiation,* es decir, amplificación de luz por emisión de radiación estimulada).

Consideremos como ejemplo un láser de gas que emplee una mezcla helio-neón; estos gases se usan debido a que los niveles 2^1s_0 y 2^3s_1 del helio[15] coinciden con

[15] En el capítulo 18 se explica la notación apropiada a la configuración electrónica de los átomos.

los niveles excitados $(2p)^5(5s)$ y $(2p)^5(4s)$ del neón y como el He es fácilmente excitable y acaba decayendo a tales estados, las colisiones con el Ne le transferirán energía y dejarán a muchos de sus átomos en los estados excitados mencionados. Así, después de una descarga eléctrica, la población de átomos excitados de Ne será anormalmente elevada: efecto llamado *inversión de población*. Los átomos de Ne se desexcitan decayendo a los estados $(2p)^5(4p)$ y $(2p)^5(3p)$ (transiciones $5s \to 4p$ y $4s \to 3p$), con emisión de fotones en el visible; la luz emitida es reflejada por espejos en ambos extremos del láser (véase la figura 17.3), lo que crea un campo intenso de frecuencia apropiada para estimular una nueva emisión. El proceso se autoestimula, hasta que la luz llega a adquirirla intensidad suficiente para escaparse a través de uno de los espejos (que es semitransparente). El láser es la fuente de luz más coherente y monocromática conocida, que es de donde se derivan sus múltiples aplicaciones.

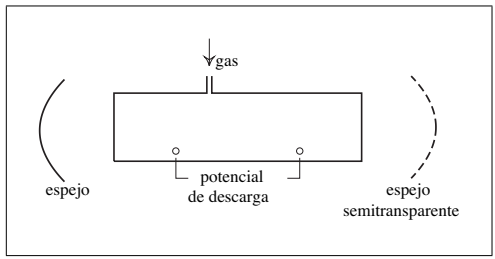

Figura 17.3. *Diagrama esquemático de un láser.*

*17.6. El efecto fotoeléctrico

Como un segundo ejemplo de aplicación de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo vamos a estudiar el efecto fotoeléctrico, que es un proceso durante el cual un átomo absorbe un fotón lo bastante energético y se ioniza. Para no complicar innecesariamente las cosas, consideraremos sólo el caso de un átomo hidrogenoide en el estado base, cuya energía de ionización es $I = Z^2me^4/2\hbar^2$, y fotones para los cuales se cumple que $\hbar\omega \gg I$. De esta relación y de la conservación de la energía, que podemos escribir en la forma aproximada $\hbar\omega \simeq p^2/2m$ (véase la ecuación (1.17) o (17.98), con W despreciable), se sigue que la velocidad con que el electrón es expulsado del átomo debe ser suficientemente grande para que se cumpla que

$$\frac{v}{c} \gg \frac{Ze^2}{\hbar c} = Z\alpha \quad \left(v = \frac{p}{m}\right). \tag{17.97}$$

A la vez, consideraremos que v es suficientemente pequeña para que se justifique el tratamiento no relativista que vamos a hacer ($v/c \ll 1$). Nos limitaremos además a la teoría elemental, que no toma en cuenta efectos debidos a la segunda cuantización, es decir, el campo electromagnético se describe en términos clásicos, mientras que el electrón obedece leyes cuánticas. Esta forma de proceder difiere de manera esencial de la analizada en la sección 1.3, donde se hizo ver que Einstein ilustró su proposición fundamental sobre la necesidad de cuantizar el campo electromagnético precisamente con el efecto fotoeléctrico. El cálculo que aquí nos ocupa muestra que, sin embargo, el efecto fotoeléctrico puede explicarse asimismo como generado por la interacción del átomo cuantizado con el campo elctromagnético clásico. El punto del presente cálculo radica en que la ecuación fundamental del efecto fotoeléctrico, ejemplo de la visión heurística de Einstein, $\hbar\omega = T_{\text{máx}} + W$ (ecuación (1.17)) puede reescribirse en la forma

$$T_{\text{máx}} + W = E_{\text{fin}} - E_{\text{in}}, \tag{17.98}$$

en donde E_{fin} y E_{in} representan las energías del electrón final e inicial, respectivamente, por lo que $E_{\text{fin}} - E_{\text{in}}$ representa la energía disponible para el efecto fotoeléctrico. Si esta diferencia de energías se escribe en términos de la frecuencia de transición de Bohr, $E_{\text{fin}} - E_{\text{in}} = \hbar\omega$, se recupera la fórmula de Einstein. Sin embargo, en la versión (17.98) del postulado fundamental no se usa la cuantización del campo, sino la del átomo (descrito por la ecuación de Schrödinger). Autores como Lamb y Scully han argumentado en el sentido de que la forma correcta de esta ecuación es precisamente la (17.98) y no la original de Einstein (que pasa a ser derivada y consecuencia de la cuantización de la materia).[16] Independientemente del punto de vista de principio que se adopte, la discusión anterior muestra que es legítimo utilizar la teoría de perturbaciones y considerar un campo de radiación clásico para derivar la probabilidad del efecto fotoeléctrico, cosa que vamos a hacer a continuación.

Supondremos que el átomo se encuentra inicialmente en su estado base, que denotamos con $|0\rangle$; la función de onda en la representación de coordenadas es

$$\langle r|0\rangle = \psi_{100}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} e^{-Zr/a_0}. \tag{17.99a}$$

Como la energía del electrón emitido es muy grande respecto de la energía de ionización, podemos considerarlo libre, por lo que la función de onda del estado final, que denotaremos con $|p\rangle$, es

$$\langle r|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left(\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}\right). \tag{17.99}$$

Una teoría más exacta tendría que tomar en cuenta que el electrón no es realmente libre, sino que se mueve en el campo coulombiano del átomo ionizado. La probabilidad de transición por unidad de tiempo es:[17]

$$W = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle p|V^-|0\rangle|^2\rho(E_p) = \frac{4\pi^2e^2N}{m^2V\omega}|\langle p|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|0\rangle|^2\rho(E_p). \tag{17.100}$$

La densidad de estados finales se refiere en este caso a la de los electrones libres, para los cuales $dE = vdp$ (tanto en términos clásicos como relativistas), con lo que resulta

$$d\rho(E_p) = \frac{Vp^2}{8\pi^3\hbar^3}\frac{dp}{dE_p}\,d\Omega = \frac{Vm^2v}{8\pi^3\hbar^3}\,d\Omega. \tag{17.101}$$

Al sustituir, queda

$$dW = \frac{Ne^2v}{2\pi\hbar^3\omega}|\langle p|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|0\rangle|^2\,d\Omega. \tag{17.102}$$

[16] W. E. Lamb y M. O. Scully, "The Photoelectric Effect without Photons", en el libro *Polarisation, matière et rayounement* (PUF, París, 1969). Véase también el artículo "Anti-photon", de W. E. Lamb en *Applied Physics* **B 60** (1995) 77. Otra interpretación semiclásica alterna propuesta por E. T. Jaynes puede verse en *Coherence and Quantum Optics: Proceedings of the Third Rochester Conference 1972* (Plenum, Nueva York, 1973). En el artículo de J. F. Clauser en este mismo volumen se analizan y elaboran interpretaciones semiclásicas (es decir, materia cuantizada pero campo de radiación no cuantizado) de diversos efectos, como el fotoeléctrico, el Compton, la emisión espontánea, el corrimiento Lamb, etcétera.

[17] El sentido de la cantidad N es el estudiado en relación con la ecuación (17.75).

La integral en el elemento de matriz

$$\langle p|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\mathbf{p}}|0\rangle = -i\hbar\sqrt{\frac{Z^3}{\pi V a_0^3}}\int \exp[-i\,(\mathbf{p}/\hbar-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}]\nabla\exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)\,d^3r$$
$$= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi V a_0^3}}(\mathbf{p}-\hbar\mathbf{k})\int\exp\left[-\frac{Zr}{a_0}-i(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}\right]\,d^3r$$

se calcula con la fórmula

$$\int e^{-br+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,d^3r = \frac{4\pi}{q}\int_0^\infty re^{-br}\,\mathrm{sen}\,qr\,dr = \frac{8\pi b}{(b^2+q^2)^2},$$

en donde $b = Z/a_0$ y

$$\mathbf{q} = \mathbf{k} - \frac{\mathbf{p}}{\hbar}. \tag{17.103}$$

Si recordamos que $\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{k} = 0$, se obtiene

$$\langle p|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}|0\rangle = 8\sqrt{\frac{\pi a_0^3}{Z^3V}}\frac{\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{p}}{\left(1+\frac{a_0^2q^2}{Z^2}\right)^2},$$

y si sustituimos en la ecuación (17.102), queda finalmente

$$\frac{dW}{d\Omega} = \frac{32e^2a_0^3v}{Z^3\hbar^3\omega}\frac{(\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{p})^2}{(1+a_0^2q^2/Z^2)^4}\frac{N}{V}. \tag{17.104}$$

Para dar a este resultado una forma más conveniente observamos que de $\hbar\omega \approx p^2/2m$ se sigue que $p^2 \approx 2m\hbar\omega = 2mc\hbar k \gg p\hbar k$, pues $mc \gg p$; de esta misma relación se sigue también que $2\hbar k/p = p/mc = v/c$; como $p \gg \hbar k$, podemos escribir con base en (17.103) que $q^2 \approx (p^2/\hbar^2) - 2(pk\cos\theta/\hbar) = (p^2/\hbar^2)(1-2\hbar k\cos\theta/p) = (p^2/\hbar^2)(1-\frac{v}{c}\cos\theta)$. De la condición (17.97) se sigue finalmente que $pa_0/Z\hbar = (1/Z\alpha)(v/c) \gg 1$, por lo que podemos escribir

$$1+\frac{q^2a_0^2}{Z^2} \simeq \frac{q^2a_0^2}{Z^2} = \frac{p^2a_0^2}{Z^2\hbar^2}\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right).$$

Por otra parte, de la figura 17.2 (con $\mathbf{r}$ sustituida por $\mathbf{p}$) se sigue que $\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{p} = p\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$ (ϕ es el ángulo entre $\hat{\epsilon}$ y $p_\perp$). Al sustituir todas estas expresiones en la ecuación (17.104), obtenemos

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{(dW/d\Omega)}{j_{\mathrm{inc}}} = \frac{V}{Nc}\frac{dW}{d\Omega} = \frac{32\alpha\hbar}{mck}\left(\frac{\hbar Z}{a_0p}\right)^5\frac{\mathrm{sen}^2\,\theta\,\mathrm{sen}^2\,\phi}{\left(1-\frac{v}{c}\cos\theta\right)^4}. \tag{17.105}$$

Hemos dividido $dW/d\Omega$ entre el flujo incidente de fotones $j_{\mathrm{inc}} = v_{\mathrm{inc}}\rho_{\mathrm{inc}} = c(N/V)$ para obtener el número medio de fotoelectrones emitidos en el elemento de ángulo sólido $d\Omega$ por unidad de flujo incidente. A esta cantidad, que hemos denotado como $d\sigma/d\Omega$, se le llama *sección diferencial* (de efecto fotoeléctrico en el presente caso). Debido a la normalización introducida al dividir entre j_{inc}, la sección diferencial

resulta independiente de la intensidad de la iluminación y demás detalles incidentales de la realización experimental, por lo que se le utiliza como una medida normalizada adecuada de la sección eficaz del proceso,[18] en este caso el efecto fotoeléctrico. Las expresiones obtenidas muestran que a bajas energías los fotoelectrones son emitidos preferencialmente en la dirección de la polarización (en la que $(\hat{\epsilon}\cdot\mathbf{p})^2$ toma su máximo valor p^2), es decir, del campo eléctrico absorbido; al elevarse la energía, el denominador $(1-(v/c)\cos\theta)^4$ desvía este máximo en la dirección hacia adelante (definida por el fotoelectrón). Además, la sección crece con el número atómico como Z^5 y decrece con la energía del fotón incidente como $k^{-1}p^{-5}\sim\omega^{-7/2}$. Todas estas predicciones de la teoría cuántica para el efecto fotoeléctrico se verifican bien en el experimento.

**17.7. Métodos no perturbativos y método de proyectores

Aunque los métodos perturbativos permiten resolver una variedad amplia de problemas, es también un hecho que su uso no es siempre satisfactorio por diversas causas, como puede ser su lenta convergencia (o su total falta de convergencia), o porque se requiera una comprensión más profunda o detallada del comportamiento del sistema, etc. En la presente sección se muestra mediante un procedimiento concreto que para estos casos es posible construir métodos no perturbativos y relativamente poderosos para calcular, por ejemplo, el operador de evolución y las amplitudes de transición inducidas por la perturbación. Aprovecharemos la oportunidad que nos brinda el estudio de estos métodos para establecer las relaciones que se dan entre diversos elementos antes introducidos, como son las funciones de Green de la ecuación de Schrödinger, los propagadores, el operador de evolución, etcétera.

Consideremos de nuevo la ecuación (17.37), pero escribiendo en lo sucesivo $\mathcal{H}\to V$; el operador de evolución $U(t,t')$, $t'<t$, satisface la ecuación

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}(t,t')=(\hat{H}_0+V)\hat{U}(t,t'), \tag{17.106}$$

con la condición inicial $\hat{U}(t',t')=1$. La solución formal de esta ecuación es (omitimos en lo sucesivo el símbolo $\hat{}$ sobre la U, recordando que se trata de un operador):[19]

$$U(t,t')=U_0(t,t')+\frac{1}{i\hbar}\int_{t'}^{t}U_0(t,s)VU(s,t')\,ds, \tag{17.107a}$$

con $U_0(t,t')$ el operador de evolución del problema no perturbado,

$$U_0(t,t')=e^{-iH_0(t-t')/\hbar}. \tag{17.107b}$$

Para el tratamiento matemático subsecuente es muy conveniente extender la integral sobre el tiempo que aparece en la ecuación (17.107a) a todo el eje real, lo que es fácil lograr introduciendo los operadores

$$K(t,t')=U(t,t')\theta(t-t')=e^{-iH(t-t')/\hbar}\theta(t-t'), \tag{17.108a}$$

$$K_0(t,t')=U_0(t,t')\theta(t-t')=e^{-iH_0(t-t')/\hbar}\theta(t-t'), \tag{17.108b}$$

[18] Este importante concepto se introduce y estudia con detalle en el capítulo 20.

[19] El desarrollo perturbativo del operador de evolución se discute con detalle en el problema PXVII.25.

donde $\theta(t-t')$ ($=1$ para $t-t'>0$, $=0$ para $t-t'<0$) es la función de Heaviside. Si multiplicamos la ecuación (17.107a) por $\theta(t-t')$ y observamos que $\int_{-\infty}^{+\infty} F(s)\theta(t-s)\theta(s-t')\,ds = \int_{t'}^{t} F(s)\,ds$, se obtiene

$$K(t,t') = K_0(t,t') + \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} K_0(t,s)VK(s,t')\,ds. \tag{17.109}$$

El operador $K(t,t')$ es una función de Green (retardada en este caso) de la ecuación de Schrödinger, como se comprueba al derivar esta ecuación respecto del tiempo, lo que da, usando la ecuación (17.106) y tomando en cuenta que $d\theta(t)/dt = \delta(t)$ y la condición inicial sobre la U,

$$i\hbar\frac{d}{dt}K(t,t') - HK(t,t') = i\hbar\delta(t-t'). \tag{17.110}$$

Para construir la solución avanzada basta hacer la sustitución $\theta(t-t') \to \theta(t'-t)$ en las ecuaciones (17.108). $K(t,t')$ es el propagador retardado de Feynman antes introducido en la ecuación (5.23).

La ecuación integral (17.109) puede resolverse mediante el método de la transformada de Fourier. Para esto escribimos la pareja de transformadas

$$K(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-iEt/\hbar}G(E)dE, \tag{17.111a}$$

$$G(E) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt/\hbar}K(t)\,dt. \tag{17.111b}$$

De esta última ecuación se sigue que

$$G(E) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt/\hbar}e^{-iHt/\hbar}\theta(t)\,dt = \frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{+\infty} e^{i(E-H)t/\hbar}\,dt.$$

La integral no está bien definida en el límite superior, por lo que se hace necesario garantizar su convergencia redefiniéndola como sigue (para el caso retardado):

$$G(E) = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{i\hbar}\int_{0}^{+\infty} e^{i(E-H+i\varepsilon)t/\hbar}\,dt = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{E-H+i\varepsilon}. \tag{17.112}$$

Para tratar el caso avanzado (cuando se consideran tiempos en el pasado, es decir, nos interesa el límite $t\to-\infty$) basta hacer el cambio $\varepsilon\to-\varepsilon$ (compárese con la sección 20.10). Al operador $G(E)$ se le conoce también como propagador (retardado o avanzado, según el caso) de la ecuación de Schrödinger (en la representación de energía); como vemos, está dado por la transformada de Fourier del propagador $K(t)$ en el dominio del tiempo.

La ecuación que satisface el propagador se obtiene ahora tomando la transformada de Fourier de la ecuación (17.109); como el último término es una convolución, su transformada de Fourier es el producto de las transformadas, y se obtiene

$$G(E) = G_0(E) + G_0(E)VG(E), \tag{17.113}$$

donde $G_0(E)$ es el propagador (retardado o avanzado) correspondiente al hamiltoniano no perturbado H_0. A la función de z

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \tag{17.114a}$$

se le conoce como *resolvente* del hamiltoniano H. Los propagadores retardado y avanzado (que distinguimos con los índices $+, -$, respectivamente) están dados por

$$G_{\pm}(E) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} G(E \mp i\varepsilon). \tag{17.115}$$

La ecuación (17.113) puede ser iterada fácilmente, lo que conduce al desarrollo perturbativo

$$G(z) = G_0(z) + G_0(z)VG_0(z) + G_0(z)VG_0(z)VG_0(z) + \cdots . \tag{17.116}$$

Para comparar con los resultados de la sección 14.6 tomamos elementos de matriz de esta expresión entre los estados propios k y l de H_0, cuando cuyos valores propios denotamos simplemente como E_k (suprimiendo el subíndice 0). Como $\langle k| G_0 |l\rangle = \langle k| (z - H_0)^{-1} |l\rangle = (z - E_k)^{-1} \delta_{kl}$, se obtiene

$$G_{kl}(z) = \frac{1}{z - E_k}\delta_{kl} + \frac{1}{z - E_k}V_{kl}\frac{1}{z - E_l} + \sum_r \frac{1}{z - E_k}V_{kr}\frac{1}{z - E_r}V_{rl}\frac{1}{z - E_l} + \cdots . \tag{17.117}$$

Es posible obtener una forma cerrada exacta para esta expresión, particularmente útil para obtener diversas aproximaciones.[20] De hecho, las ecuaciones (17.114) y (17.117) sugieren que un elemento diagonal $G_{aa}(z) \equiv G_a(z)$, donde a se refiere a un estado propio (no degenerado ni cuasidegenerado) de H_0 con valor propio E_a, debe poder escribirse en la forma

$$G_a(z) = \frac{1}{z - E_a - R_a(z)}, \tag{17.118}$$

donde $R_a(z)$ es una función por determinar. Sin embargo, parece más apropiado utilizar para este fin el método de proyectores, como ilustración de un procedimiento que suele ser útil para tratar toda una variedad de problemas, incluyendo la solución de ciertas ecuaciones diferenciales complicadas.

Nuestra intención es considerar las soluciones de la ecuación (17.114) que corresponden al eigenvalor E_a de $\hat{H}_0$. Para hacer esto usamos la pareja de proyectores $\hat{P}_a = |a\rangle \langle a|$ y $\hat{Q}_a = 1 - \hat{P}_a = \sum_{b \neq a} |b\rangle \langle b|$ que proyectan sobre la dirección de $|a\rangle$ y el subespacio ortogonal a $|a\rangle$, respectivamente ($\{|b\rangle\}$ es el conjunto de vectores propios de $\hat{H}_0$). Es fácil verificar que

$$\left[\hat{P}_a, \hat{H}_0\right] = 0, \qquad \left[\hat{Q}_a, \hat{H}_0\right] = 0, \tag{17.119a}$$

y que

$$\hat{P}_a H_0 \hat{Q}_a = \hat{Q}_a H_0 \hat{P}_a = 0 \tag{17.119b}$$

[20] Una exposición muy clara puede verse en C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc y G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions. Basic Processes and Applications,* J. Wiley & Sons, Nueva York, 1992, §III.**B.1**. La presente exposición se basa en la dada en esta monografía.

(omitimos la marca $\hat{}$ sobre operadores obvios, como los hamiltonianos). Para facilitar los desarrollos que siguen es conveniente notar que como $\hat{Q}_a$ y H_0 conmutan, las siguientes expresiones son equivalentes

$$\frac{\hat{Q}_a}{E_a - H_0} = \hat{Q}_a \frac{1}{E_a - H_0} = \frac{1}{E_a - H_0}\hat{Q}_a = \sum_{b\neq a} \frac{|b\rangle \langle b|}{E_a - E_b}.$$

Escribimos la ecuación (17.114) por tratar en la forma

$$(z - H_0 - V)\, G(z) = 1 \tag{17.114b}$$

y la multiplicamos por la derecha y por la izquierda por $\hat{P}_a$, para obtener

$$\hat{P}_a\,(z - H_0 - V)\, G(z)\hat{P}_a = \hat{P}_a^2 = \hat{P}_a.$$

Utilizando las propiedades de los proyectores esta expresión se reescribe como sigue,

$$\begin{aligned}\hat{P}_a\,(z - H_0 - V)\left(\hat{P}_a + \hat{Q}_a\right) G(z)\hat{P}_a &= \hat{P}_a\,(z - H)\,\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a \\ &\quad + \hat{P}_a\,(z - H_0 - V)\,\hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a \\ &= \hat{P}_a\,(z - H)\,\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a - \hat{P}_a V \hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a \\ &= \hat{P}_a,\end{aligned}$$

es decir,

$$\hat{P}_a\,(z - H)\,\hat{P}_a\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right) - \hat{P}_a V \hat{Q}_a\left(\hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a\right) = \hat{P}_a. \tag{17.120a}$$

Ahora repetimos el procedimiento, pero multiplicando (17.114b) por la izquierda por $\hat{Q}_a$ y por $\hat{P}_a$ como antes por la derecha, para obtener

$$\hat{Q}_a\,(z - H)\,\hat{Q}_a\left(\hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a\right) - \hat{Q}_a V \hat{P}_a\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right) = 0. \tag{17.120b}$$

Hemos obtenido un sistema de ecuaciones para la pareja de operadores $(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a)$ y $(\hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a)$, el primero de los cuales es la cantidad que nos interesa. Para obtenerla, reescribimos la última expresión en la forma:[21]

$$\hat{Q}_a G(z)\hat{P}_a = \frac{1}{z - \hat{Q}_a H \hat{Q}_a}\hat{Q}_a V \hat{P}_a\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right)$$

y sustituimos en la anterior, para obtener después de reducir algunos factores redundantes:

$$\hat{P}_a\,(z - H)\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right) - \hat{P}_a V \frac{\hat{Q}_a}{z - \hat{Q}_a H \hat{Q}_a} V\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right) = \hat{P}_a,$$

$$\hat{P}_a\left[(z - H) - V\frac{\hat{Q}_a}{z - \hat{Q}_a H \hat{Q}_a}V\right]\hat{P}_a\left(\hat{P}_a G(z)\hat{P}_a\right) = \hat{P}_a.$$

[21] El procedimiento aquí utilizado halla aplicación en una variedad amplia de situaciones, por lo que es conveniente observarlo con atención.

De aquí se sigue finalmente que

$$\hat{P}_a G(z) \hat{P}_a = \frac{\hat{P}_a}{z - \hat{P}_a H_0 \hat{P}_a - \hat{P}_a \hat{R} \hat{P}_a}, \tag{17.121}$$

en donde

$$\hat{R}(z) = V + V \frac{\hat{Q}_a}{z - \hat{Q}_a H_0 \hat{Q}_a - \hat{Q}_a V \hat{Q}_a} V. \tag{17.122}$$

Estos resultados, que generalizan la ecuación (17.118), pueden a su vez generalizarse con facilidad, si en vez de considerar el proyector $\hat{P}_a$ se considerara un proyector más general de la forma $\hat{P} = |a\rangle \langle a| + |b\rangle \langle b| + |c\rangle \langle c| + \cdots$ sobre algún subespacio más amplio del espacio de estados de H_0.

Para dar forma final a los resultados anteriores observamos que $\hat{P}_a G(z) \hat{P}_a = |a\rangle \langle a| G(z) |a\rangle \langle a| = G_a(z) \hat{P}_a$, etc., por lo que podemos escribir

$$G_a(z) \hat{P}_a = \frac{\hat{P}_a}{z - E_a \hat{P}_a - R_{aa} \hat{P}_a},$$

es decir,

$$G_a(z) = \frac{1}{z - E_a - R_{aa}}, \tag{17.123}$$

en donde, a partir de (17.122),

$$R_{aa}(z) = V_{aa} + \langle a| V \hat{Q}_a \frac{1}{z - \hat{Q}_a H \hat{Q}_a} \hat{Q}_a V |a\rangle . \tag{17.124}$$

El resultado obtenido es exacto, pero en general no es fácil de usar, pues requiere la determinación y el manejo de los elementos de matriz del operador $(z - \hat{Q}_a H \hat{Q}_a)^{-1}$. Sin embargo puede utilizarse con éxito para implementar a partir de él un programa de aproximaciones.

Como ejemplo de aplicación de estos resultados consideremos el elemento de matriz $R_{ab} = \langle a| \hat{R}(z) |b\rangle$ entre dos estados propios de H_0 para $z = E \pm i\varepsilon$, con E real. Se obtiene

$$R_{ab}(E \pm i\varepsilon) = V_{ab} + \langle a| V \frac{\hat{Q}}{E - \hat{Q} H \hat{Q} \pm i\varepsilon} V |b\rangle .$$

Para separar la contribución real y la imaginaria utilizamos la fórmula, válida en el límite $\varepsilon \to 0$,

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} \mp \frac{i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \mathrm{P}\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x), \tag{17.125}$$

en donde el operador P significa parte principal. Se obtiene de esta manera (los factores $\hbar$ se reintroducen para coincidir con la escritura habitual):

$$R_{ab}(E \pm i\varepsilon) = V_{ab} + \hbar \left(\Delta_{ab}(E) \mp i \tfrac{1}{2} \Gamma_{ab}(E) \right), \tag{17.126a}$$

donde

$$\Delta_{ab}(E) = \frac{1}{\hbar}\mathrm{P}\,\langle a|\,V\hat{Q}\frac{1}{E-\hat{Q}H\hat{Q}}\hat{Q}V\,|b\rangle\,, \tag{17.126b}$$

$$\Gamma_{ab}(E) = \frac{2\pi}{\hbar}\,\langle a|\,VQ\delta(E-\hat{Q}H\hat{Q})\hat{Q}V\,|b\rangle\,. \tag{17.126c}$$

De la ecuación (17.118) queda en claro que $R(E)$ da la corrección a la energía debida a la perturbación V; de hecho a $\hat{R}$ se le conoce como *operador de corrimiento de la energía*. Las ecuaciones (17.126) muestran que los elementos de matriz del corrimiento de la energía generado por la perturbación V están dados por la cantidad $\Delta_{ab}(E)$, mientras que $\Gamma_{ab}(E)$ determina los efectos disipativos en el sistema, que producen transiciones entre los estados involucrados.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 17.1. *El método de Ritz para resolver en forma aproximada una ecuación de eigenvalores consiste en expresar las eigenfunciones buscadas en términos de una base convenientemente truncada y exigir que los eigenvalores aproximados calculados con estas funciones sean estacionarios respecto de cambios arbitrarios pequeños en los coeficientes del desarrollo. Demuestre que este procedimiento conduce a una ecuación secular que resuelve el problema y que el menor eigenvalor calculado es una cota superior del correspondiente eigenvalor exacto.*

Solución. La ecuación por resolver la escribimos en la forma

$$\hat{L}\Phi_k = \Lambda_k\Phi_k. \tag{1}$$

En vez del problema exacto (1) proponemos el problema aproximado (2):

$$\hat{L}\varphi_k = \lambda_k\varphi_k, \tag{2}$$

en donde las eigenfunciones aproximadas φ_k las construimos en términos de una base adecuada $\{u_n\}$, pero usando sólo un número finito de términos:

$$\varphi_k = \sum_{n=0}^{N} c_{kn}u_n. \tag{3}$$

Si L_{mn} denota los elementos de matriz del operador $\hat{L}$ en la representación u, de las dos últimas expresiones se sigue que

$$\int \varphi_k^*\hat{L}\varphi_k\,dx = \sum_{m,n}^{N} c_{km}^*c_{kn}L_{mn} = \lambda_k\sum_{m,n}^{N} c_{km}^*c_{kn}\delta_{mn}.$$

Ahora, λ_k es una función de los coeficientes c_{kl}, c_{kl}^*; exigiendo que sea estacionaria respecto de éstos (es decir, imponiendo las condiciones $\partial\lambda_k/\partial c_{kl} = 0$, $\partial\lambda_k/\partial c_{kl}^* = 0$) obtenemos por derivación de la ecuación anterior que debe cumplirse que

$$\sum_{n}^{N} c_{kn}L_{mn} = \lambda_k\sum_{n}^{N} c_{kn}\delta_{mn},$$

condición que puede expresarse como una ecuación secular

$$\sum_{n}^{N} (L_{mn} - \lambda_k \delta_{mn})\, c_{kn} = 0, \tag{4}$$

que es precisamente lo que se solicitó demostrar.

La solución de esta ecuación con los métodos algebraicos usuales determina los eigenvalores aproximados λ_k y los coeficientes c_{kl} del desarrollo (3). Si se pasa al límite $N \to \infty$, la solución se hace exacta.

Para demostrar que este método proporciona una cota superior del eigenvalor menor, podemos proceder como sigue. En primer lugar, ordenamos los eigenvalores, tanto exactos como aproximados, de menor a mayor:

$$\Lambda_0 < \Lambda_1 < \Lambda_2 < \ldots, \quad \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots$$

Luego expresamos las funciones aproximadas en términos de las exactas:

$$\varphi_k = \sum_m a_{km} \Phi_m. \tag{5}$$

De las ecuaciones (1), (2) y (5) se sigue que

$$\lambda_k = \frac{\int \varphi_k^* \hat{L} \varphi_k \, dx}{\int \varphi_k^* \varphi_k \, dx} = \frac{\sum_{m,n} a_{km}^* a_{kn} \Lambda_n \delta_{mn}}{\sum_n |a_{kn}|^2},$$

es decir,

$$\lambda_k = \frac{\sum_n \Lambda_n |a_{kn}|^2}{\sum_n |a_{kn}|^2}. \tag{6}$$

Como $\Lambda_n \geq \Lambda_0$, si sustituimos en la expresión anterior cada Λ_k por Λ_0, vemos que se cumple que

$$\lambda_k \geq \Lambda_0.$$

En particular, tomando $k = 0$ queda $\lambda_0 \geq \Lambda_0$, que es precisamente el resultado solicitado. En forma análoga se demuestra que

$$\lambda_1 \geq \Lambda_1 - (\Lambda_1 - \Lambda_0) \frac{|a_{10}|^2}{\sum_n |a_{1n}|^2}.$$

PROBLEMA ILUSTRATIVO 17.2. *Calcule la fuerza atractiva de van der Waals entre un átomo neutro y una placa plana perfectamente conductora.*

Solución. Sea d la distancia entre el átomo y la placa. El potencial de interacción entre el átomo y su imagen se obtiene de la ecuación (17.15b) poniendo (véase la figura 17.4) $e_2 = -e_1 = -e$, $x_2 = x_1 = x$, $y_2 = y_1 = y$, $z_2 = -z_1 = z$, $R = 2d$. Por lo tanto,

$$\mathcal{H} = -\frac{e^2}{8d^3}(x^2 + y^2 + 2z^2).$$

Para un átomo de H en su estado base, la energía de interacción a primer orden de la teoría de perturbaciones resulta

$$\mathcal{E} = \langle 100|\mathcal{H}|100\rangle = -\frac{e^2}{8d^3}4a_0^2 = E_1\left(\frac{a_0}{d}\right)^3,$$

en donde E_1 es la energía del estado base. Vemos que la fuerza con que la pared atrae al átomo neutro es proporcional a $1/d^4$ y se debe a la interacción dipolar con la propia imagen. Nótese que para la interacción entre dos dipolos independientes se requiere usar la teoría de perturbaciones a segundo orden, pues $\langle 0|x_i|0\rangle = 0$, lo que produce un potencial $\sim 1/d^6$; sin embargo, para el caso dipolo-placa basta la teoría a primer orden, lo que genera la interacción mucho más intensa $\sim 1/d^3$.

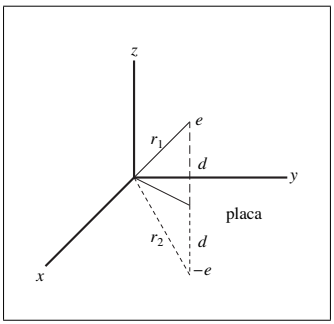

Figura 17.4.

Problema ilustrativo 17.3. *En el método estadístico de L. H. Thomas (1927) y E. Fermi (1928) para investigar aproximadamente algunas propiedades de los átomos, los electrones atómicos son tratados como un gas degenerado de electrones a temperatura $T = 0$. A partir de esta idea, construya la ecuación diferencial que determina el potencial promedio en que se mueven los electrones tomando en cuenta el principio de exclusión y usando la condición de que la energía electrónica media total sea un extremo.*

Solución. En el estado atómico base, los electrones ocuparán todos los estados de momento, desde cero hasta la $p_{\text{máx}}$ dada por la ecuación (7.67). Como en cada estado caben hasta dos electrones, la energía cinética media de los electrones orbitales es:[22]

$$\overline{T}_e = \frac{2}{\rho}\int_0^{p_{\text{máx}}} \frac{p^2}{2m}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = q\rho^{2/3}; \quad q = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m},$$

en donde ρ es la densidad de electrones, normalizada al número N de electrones,

$$\int \rho\, d^3x = N. \tag{1}$$

La energía cinética media promediada sobre la nube electrónica es

$$\langle\hat{T}\rangle = \int \overline{T}_e\rho\, d^3x = q\int \rho^{5/3}\, d^3x.$$

La energía media de interacción entre electrones y núcleo atómico vale

$$\langle V_{e-n}\rangle = -Ze_0^2\int \frac{1}{r}\rho\, d^3x \equiv -e_0\int \Phi_n(r)\rho(r)\, d^3x,$$

mientras que la energía media de repulsión entre los electrones es

$$\langle V_{e-e}\rangle = \frac{e_0^2}{2}\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|}\rho(\mathbf{r})\, d^3x\, d^3x' \equiv -\frac{e_0}{2}\int \Phi_e(r)\rho(r)\, d^3r.$$

[22] En la exposición del método de Thomas y Fermi seguimos esencialmente el tratamiento utilizado en el libro *Quantum Mechanics* de A. A. Sokolov *et al.*

En las expresiones anteriores Φ_n y Φ_e representan el potencial creado por el núcleo y por la nube electrónica, respectivamente:

$$\Phi_n = \frac{Ze_0}{r}; \qquad \Phi_e = -e_0 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d^3x'.$$

La energía media del átomo es la suma de las tres contribuciones anteriores:

$$E = \langle T \rangle + \langle V_{e-n} \rangle + \langle V_{e-e} \rangle. \tag{2}$$

Según el principio variacional, el estado estable del átomo es aquel en el cual la energía es estacionaria. Puesto que debe cumplirse la restricción (1) al variar la densidad de carga, escribimos esta condición en la forma

$$\delta(E + e_0\Phi_0 N) = 0,$$

en donde Φ_0 es un parámetro que sirve como multiplicador de Lagrange. Al variar ahora por separado ρ y N, se obtiene la siguiente relación entre el potencial total $\Phi = \Phi_n + \Phi_e$ y la densidad de electrones:

$$\rho = \frac{(2me_0)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}(\Phi - \Phi_0)^{3/2}. \tag{3}$$

Al introducir esta densidad de carga en la ecuación de Poisson para el potencial, $\nabla^2\Phi = 4\pi e_0\rho$, se obtiene la *ecuación diferencial de Thomas-Fermi*

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r(\Phi - \Phi_0) = \frac{4e_0}{3\pi\hbar^3}(2me_0)^{3/2}(\Phi - \Phi_0)^{3/2}. \tag{4}$$

Para un átomo neutro debe tomarse $\Phi_0 = 0$, como es fácil demostrar.

Esta ecuación determina el potencial central promedio en que se mueven los electrones atómicos, y se compara favorablemente con las del método de Hartree y Fock —pese a su evidente carácter aproximado— por la relativa sencillez de su solución y por permitir el empleo de métodos analíticos.

Problema ilustrativo 17.4. *Resuelva la ecuación de Thomas-Fermi con el método variacional y determine la energía electrónica total de un átomo neutro como función del número atómico Z.*

Solución. Debido al carácter no lineal de la ecuación de Thomas-Fermi no es posible obtener soluciones exactas que cumplan las condiciones requeridas de frontera; por ello, se le resuelve mediante métodos numéricos (V. Bush y S. H. Caldwell, 1931, etc.) o con métodos aproximados. Para encontrar una función de prueba satisfactoria para iniciar un cálculo variacional, observamos que cuando $r \to 0$, el potencial debe tender a $\Phi = Ze_0/r$; al sustituir este valor en la ecuación (3) del problema anterior y tomar $\Phi_0 = 0$ obtenemos que cerca del origen, debe tenerse que $\rho \sim r^{-3/2}$. Como a grandes distancias del centro la densidad electrónica decrece exponencialmente, podemos tomar como función de prueba $\rho = (A/r^{3/2})e^{-\alpha r^s}$. Una exploración preparatoria muestra que la selección $s = 1/2$ es la más conveniente; el parámetro A lo determinamos a partir de la condición de normalización, por lo que la función de prueba puede escribirse finalmente en la forma

$$\rho(r) = \frac{N\lambda^{3/2}}{16\pi r^{3/2}}e^{-\sqrt{\lambda r}}. \tag{1}$$

Usamos esta función para calcular la energía media electrónica E, sustituyendo en las expresiones adecuadas del problema anterior. Como resultado, se obtiene la siguiente expresión para la energía

$$E = A\lambda^2 - B\lambda,$$

donde

$$A = \frac{9}{400}\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} N^{5/3} e_0^2 a_0, \qquad B = \tfrac{1}{2} N \left(Z - \frac{N}{8}\right) e_0^2.$$

Al minimizar la energía respecto del parámetro variacional λ, se obtiene $\lambda = B/2A$. Como se sigue de la ecuación (1), λ puede interpretarse como la inversa del radio efectivo atómico, para el que se obtiene

$$R_{\text{ef}} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{2A}{B} = \frac{9}{100}\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{2/3} \frac{N^{2/3}}{Z - N/8} a_0 = 0.3 a_0 \frac{1}{Z^{1/3}};$$

$$E = \frac{\langle V \rangle}{2} = -\frac{B^2}{4A} = -\frac{25}{9}\left(\frac{2}{3\pi}\right)^{2/3} N^{1/3} \left(Z - \frac{N}{8}\right)^2 \frac{e_0^2}{a_0} = -0.758 \frac{e_0^2}{a_0} Z^{7/3}.$$

Para obtener las últimas igualdades se hizo $N = Z$, como corresponde a un átomo neutro. El experimento comprueba que, en efecto, la energía total de ionización de un átomo $I_{\text{tot}} = -E$ crece como $Z^{7/3}$, aproximadamente; estos resultados mantienen su validez incluso para valores pequeños de Z. Por ejemplo, la teoría predice una energía de ionización de 0.76 y de 21 200 unidades atómicas para $Z = 1$ (H) y $Z = 80$ (Hg), respectivamente, mientras que los resultados experimentales son 0.5 y 18 130 (véase el problema ilustrativo 18.2).

Problema ilustrativo 17.5. *Considere un sistema de N moléculas que es perturbado por un campo de frecuencia ω. El estado no perturbado i con energía E_i contribuye al sistema con peso w_i. Encuentre una expresión, en la descripción de Heisenberg, para la potencia media que el sistema absorbe del campo.*

Solución. Si escribimos el potencial de perturbación en la forma $\hat{\mathcal{H}}(t) = V \cos \omega t$, de lo estudiado en la sección 17.4 se sigue que la probabilidad por unidad de tiempo de una transición del estado n al estado k está dada por

$$W_{nk} = \frac{1}{4}\frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{nk}|^2 \left[\delta\left(\frac{E_k - E_n}{\hbar} - \omega\right) + \delta\left(\frac{E_k - E_n}{\hbar} + \omega\right)\right].$$

Como $\hbar\omega_{nk} W_{nk}$ es la energía media absorbida por segundo en la transición $n \to k$, al sumar sobre k obtenemos la potencia media absorbida por el sistema por todas las transiciones a partir del estado n inducidas por la perturbación. Podemos calcular el cambio medio de la energía de dos maneras equivalentes:

a) sumando sobre las absorciones a partir del estado n y sustrayendo las emisiones que conducen al estado n; o bien
b) sumando sobre las absorciones desde el estado n formalmente descritas por las dos contribuciones V^+ y V^-. (La ecuación (1) siguiente muestra la equivalencia formal de ambos puntos de vista).

Como el estado n ocurre con probabilidad w_n, la potencia media total absorbida por el sistema es

$$\begin{aligned}\overline{\dot{W}}_{\text{abs}} = \sum_n w_n \sum_k \hbar\omega_{kn} W_{nk} &= \frac{\pi}{2\hbar}\sum_{k,n} w_n \omega_{kn} |V_{nk}|^2 [\delta(\omega_{kn}-\omega)+\delta(\omega_{kn}+\omega)] \\ &= \frac{\pi\omega}{2\hbar}\sum_{k,n}(w_n - w_k)|V_{nk}|^2\delta(\omega_{kn}-\omega).\end{aligned} \tag{1}$$

Para obtener la última igualdad, en la suma sobre la segunda función delta se intercambiaron los índices mudos n y k; además, se puso $\omega_{kn} = \omega$ aprovechando la presencia de la función delta. Éste es el resultado solicitado, sólo que expresado según la descripción de Schrödinger.

Para pasar a la descripción de Heisenberg expresamos la función delta en términos de una integral sobre el tiempo y combinamos con los elementos de matriz de $\hat{V}$ en la siguiente forma:

$$\begin{aligned}|\hat{V}_{nk}|^2\delta(\omega_{kn}-\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle n|\hat{V}|k\rangle\langle k|\hat{V}\exp[i(\omega_{kn}-\omega)t]|n\rangle\,dt \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle n|\hat{V}|k\rangle\langle k|\exp\left(i\frac{E_k}{\hbar}t\right)\hat{V} \\ &\quad\times\exp\left(-i\frac{E_n}{\hbar}t\right)|n\rangle\exp(-i\omega t)\,dt \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle n|\hat{V}|k\rangle\langle k|\exp\left(i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}t\right)\hat{V} \\ &\quad\times\exp\left(-i\frac{\hat{H}_0}{\hbar}t\right)|n\rangle\exp(-i\omega t)\,dt,\end{aligned}$$

en donde $\hat{H}_0$ es el hamiltoniano del sistema no perturbado. Si utilizamos la ecuación (9.55) tenemos que este resultado puede reescribirse en términos de los elementos de matriz del potencial $\hat{V}$ en la descripción de Heisenberg $\hat{V}_H \equiv \hat{V}(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\hat{V}e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$. Obtenemos

$$\overline{\dot{W}}_{\text{abs}} = \frac{\omega}{4\hbar}\sum_{n,k}\int_{-\infty}^{\infty}(w_n - w_k)\langle n|\hat{V}(0)|k\rangle\langle k|\hat{V}(t)|n\rangle\exp(-i\omega t)\,dt. \tag{2}$$

Para dar una forma más condensada a esta expresión observamos que

$$\sum_{n,k} w_n\langle n|\hat{V}(0)|k\rangle\langle k|\hat{V}(t)|n\rangle = \sum_n w_n\langle n|\hat{V}(0)\hat{V}(t)|n\rangle \equiv \langle\hat{V}(0)\hat{V}(t)\rangle,$$

en donde el símbolo $\langle\hat{A}\rangle$ representa el promedio $\sum_n w_n\langle n|\hat{A}|n\rangle$; este tipo de promedios (sobre una matriz de densidad) se estudia con detenimiento en el capítulo 21. Análogamente,

$$\sum_{n,k} w_k\langle n|\hat{V}(0)|k\rangle\langle k|\hat{V}(t)|n\rangle = \sum_k w_k\langle k|\hat{V}(t)\hat{V}(0)|k\rangle = \langle\hat{V}(t)\hat{V}(0)\rangle.$$

Por lo tanto,

$$\overline{\dot{W}}_{\text{abs}} = \frac{\omega}{4\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\left\langle \hat{V}(0)\hat{V}(t) - \hat{V}(t)\hat{V}(0)\right\rangle \exp(-i\omega t)\,dt. \tag{3}$$

Fórmulas como la ecuación (3) constituyen la base del *método de correlaciones* para el estudio de la respuesta lineal de sistemas dinámicos. Un caso particular de este resultado merece consideración especial. Como veremos en el capítulo 21, en un ensemble canónico los pesos w_k están dados por la distribución de Maxwell-Boltzmann, es decir, $w_k = Ce^{-E_k/kT}$, por lo que puede escribirse

$$w_n - w_k = w_n[1 - \exp(-\hbar\omega_{kn}/kT)].$$

Al sustituir en la ecuación (2) y proceder como antes, queda

$$\overline{\dot{W}}_{\text{abs}} = \frac{\omega}{4\hbar}[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]\int_{-\infty}^{\infty}\langle \hat{V}(0)\hat{V}(t)\rangle \exp(-i\omega t)\,dt. \tag{4}$$

Problema ilustrativo 17.6. *Utilice el sistema de ecuaciones (17.42)*

$$i\hbar\frac{dC_l(t)}{dt} = \sum_k C_k(t)e^{i(E_l-E_k)t/\hbar}\mathcal{H}_{lk},$$

para estudiar las transiciones resonantes entre dos niveles de energía. Las transiciones resonantes ocurren cuando el hamiltoniano de interacción oscila con frecuencia muy cercana a la frecuencia de transición entre niveles no perturbados. Éste puede ser el caso cuando se ilumina el átomo con luz monocromática de color apropiado, o cuando una partícula con momento angular total 1/2 *se encuentra en un campo magnético oscilatorio en un experimento de resonancia magnética (electrónica si se trata de un electrón (ESP), o nuclear (NMR))*[23]*, cuando sólo resultan involucrados (de manera relevante) dos niveles. Estudie en particular la resonancia magnética electrónica, aunque tomando en cuenta que el planteamiento matemático es el mismo en todos estos casos.*

Para obtener la resonancia magnética se aplica al mismo tiempo un campo magnético uniforme y constante, alrededor del cual precede el momento magnético del electrón. Exprese el campo oscilatorio (que es débil) como la suma de dos componentes que giran, una en la dirección en que ocurre la precesión, y la otra en la dirección opuesta. Como esta última componente promedia a cero en el sistema de referencia del electrón, su efecto resulta pequeño en comparación y se le puede despreciar. A este tratamiento se le conoce apropiadamente como aproximación de onda rotatoria, que es la que deberá utilizarse aquí.

Solución. Consideramos el campo uniforme (orientado sobre el eje Oz) como parte del hamiltoniano no perturbado y el campo oscilatorio como la perturbación. Tomando en cuenta sólo el efecto de estos campos, el hamiltoniano no perturbado es

$$\hat{H}_0 = -\hat{\mu}\cdot\mathbf{B} = 2\frac{e_0 B}{2mc}\hat{S}_z = 2\omega_L\hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_z, \tag{1}$$

[23] ESP son las siglas de *electron spin resonance* y NMR las de *nuclear magnetic resonance*. Las correspondientes versiones en español son RSE y RMN.

en donde $\omega_L = e_0 B/(2mc)$ es la frecuencia de Larmor y $\omega_0 = 2\omega_L$ el doble de esta frecuencia (o *frecuencia de ciclotrón*). Con esta descripción las energías propias no perturbadas son $E_1 = \hbar\omega_0/2$ y $E_2 = -\hbar\omega_0/2$,[24] y los estados no perturbados son los eigenvectores de $\hat{S}_z$.

Consideraremos que el campo rotatorio de interés (la otra componente la despreciamos) gira contra el reloj en el plano xOy, y tiene la forma

$$\mathbf{B}'(t) = B'_0 \left(\mathbf{i}\cos\omega t + \mathbf{j}\,\mathrm{sen}\,\omega t\right),$$

por lo que el hamiltoniano de perturbación es

$$\mathcal{H}(t) = -\,\hat{\mu}\cdot\mathbf{B}'(t) = \omega_B\left(\cos\omega t\,\hat{S}_x + \mathrm{sen}\,\omega t\,\hat{S}_y\right),$$

es decir, en su forma matricial explícita,

$$\mathcal{H}(t) = \frac{1}{2}\hbar\omega_B \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\omega t} \\ e^{i\omega t} & 0 \end{pmatrix}, \tag{2}$$

con $\omega_B = 2\mu_0 B'_0/\hbar$.

Puesto que solamente dos niveles están activos, el sistema de ecuaciones que determinan los coeficientes se reduce a

$$i\hbar\frac{dC_1}{dt} = C_1\mathcal{H}_{11}e^{i\omega_{11}t} + C_2\mathcal{H}_{12}e^{i\omega_{12}t},$$
$$i\hbar\frac{dC_2}{dt} = C_1\mathcal{H}_{21}e^{i\omega_{21}t} + C_2\mathcal{H}_{22}e^{i\omega_{22}t}.$$

Se tiene que $\omega_{11} = \omega_{22} = 0$ y $\omega_{12} = -\omega_{21} = \omega_0$. Los elementos de matriz de $\mathcal{H}(t)$ se siguen de inmediato de la ecuación (2), $\mathcal{H}_{11} = \mathcal{H}_{22} = 0$, $\mathcal{H}_{12} = \mathcal{H}^*_{21} = (1/2)\hbar\omega_B e^{-i\omega t}$, por lo que el sistema anterior de ecuaciones se reduce a

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{2}i\omega_B e^{-i(\omega-\omega_0)t}C_2, \tag{3a}$$
$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{1}{2}i\omega_B e^{i(\omega-\omega_0)t}C_1. \tag{3b}$$

Para resolver este sistema es conveniente desacoplar las ecuaciones; esto se logra fácilmente derivando la primera y sustituyendo la segunda en el resultado para eliminar C_2. Se obtiene

$$\frac{d^2C_1}{dt^2} + i(\omega-\omega_0)\frac{dC_1}{dt} + \left(\frac{1}{2}\omega_B\right)^2 C_1 = 0. \tag{4}$$

La solución general de esta ecuación es

$$C_1 = Ce^{-i(\omega-\omega_0)t/2}\,\mathrm{sen}\left(\frac{1}{2}\Omega t + \alpha\right), \tag{5a}$$
$$\Omega^2 = (\omega-\omega_0)^2 + \omega_B^2. \tag{5b}$$

[24] Este punto se estudia con mayor detalle en el siguiente problema ilustrativo. Véase su ecuación(13), y tómese $E_0 = 0$.

C_2 se sigue de inmediato de la ecuación $(3a)$, y resulta

$$C_2 = \frac{C}{\omega_B} e^{i(\omega-\omega_0)t/2} \left[i\Omega \cos\left(\frac{1}{2}\Omega t + \alpha\right) + (\omega - \omega_0) \operatorname{sen}\left(\frac{1}{2}\Omega t + \alpha\right)\right]. \qquad (6)$$

Las cantidades $|C_1(t)|^2$ y $|C_2(t)|^2$ determinan las poblaciones instantáneas de los respectivos niveles. Si suponemos que al principio sólo el nivel inferior está poblado ($C_1 = 0$, $C_2 = 1$) se debe poner $\alpha = 0$, $C = -i\omega_B/\Omega$, y queda

$$|C_1(t)|^2 = 1 - |C_2(t)|^2 = \left(\frac{\omega_b}{\Omega}\right)^2 \operatorname{sen}^2 \frac{1}{2}\Omega t.$$

Estos resultados muestran que se producen transiciones periódicamente entre ambos estados, con frecuencia Ω, la que *depende del acoplamiento,* como se sigue de la ecuación $(5b)$. Estas transiciones son conocidas como *oscilaciones de Rabi*. En resonancia $\omega = \omega_0$ y Ω alcanza su mínimo valor, $\Omega_{\text{res}} = \omega_B$; en este caso ambos niveles resultan poblados con igual probabilidad:

$$|C_1(t)|^2 = \operatorname{sen}^2 \tfrac{1}{2}\Omega t, \quad |C_2(t)|^2 = \cos^2 \tfrac{1}{2}\Omega t.$$

Con frecuencia existen procesos adicionales que pueden modificar estos resultados. Por ejemplo, la emisión espontánea modifica las poblaciones, lo que equivale a tener que agregar un término de la forma $-\gamma C_1$ a la ecuación $(3a)$, donde γ queda determinada por los efectos de absorción o pérdida. Esto origina la aparición de la *anchura natural* de las líneas de emisión y un factor adicional $e^{-\gamma t}$ en la solución de C_1, que describe el decaimiento natural del estado excitado.

En el siguiente problema ilustrativo se estudia la aproximación de onda rotatoria desde un punto de vista más formal. Nótese que las soluciones obtenidas son exactas, salvo por esta aproximación.

Problema ilustrativo 17.7. **Desarrolle en detalle un modelo de átomo de dos niveles acoplado a un campo de radiación descrito en segunda cuantización. Utilice la aproximación dipolar y desprecie los efectos cuadráticos del campo. Considere después el caso en que el átomo se acopla en un modo único del campo de radiación de frecuencia cercana a la de transición del átomo y derive las correspondientes ecuaciones de Heisenberg. Trabaje en la aproximación de onda rotatoria y desprecie los términos de segundo orden en el campo.*

Solución. El hamiltoniano de un sistema compuesto por un electrón atómico en interacción con un campo de radiación clásico (es decir, no cuantizado) en la norma de Coulomb ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$) es (véase la ecuación (13.68)):

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + e\phi + H_r, \qquad (1)$$

o bien,

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{at}} + H_r + \hat{H}_{\text{int}}, \qquad (2a)$$

$$\hat{H}_{\text{at}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V(r), \qquad (2b)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{m_0 c}\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m_0c^2}\mathbf{A}^2. \qquad (2c)$$

$\hat{H}_{\rm at}$ representa el hamiltoniano que describe el electrón atómico, $\hat{H}_{\rm int}$ es el hamiltoniano que describe la interacción átomo-campo en la norma de Coulomb, H_r representa el hamiltoniano del campo de radiación transversal y $V(r) = e\phi$ es el potencial coulombiano sobre el electrón (es decir, la energía debida al campo longitudinal). Se han dejado de lado los términos (divergentes) de autointeracción que representan el movimiento nuclear.[25] Para un tratamiento a primer orden podemos despreciar el último término en $\hat{H}_{\rm int}$, proporcional a $\mathbf{A}^2$, por lo que se escribirá simplemente

$$\hat{H}_{\rm int} = -\frac{e}{m_0 c}\mathbf{A}\cdot\hat{\mathbf{p}}. \tag{2d}$$

Es conveniente hacer un desarrollo de Fourier del campo de radiación y escribir el potencial vectorial en una forma similar a la utilizada en la sección 17.5, pero incluyendo todos los modos posibles (se considera un volumen de normalización finito V, arbitrariamente grande):

$$\mathbf{A}(\mathbf{r},t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} C_{\mathbf{k}\lambda}\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}\left[a_{\mathbf{k}\lambda}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\omega_k t} + a^*_{\mathbf{k}\lambda}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}+i\omega_k t}\right], \tag{3}$$

con $k = |\mathbf{k}| = \omega_k/c$ y $\mathbf{k}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = 0$. Además, como las componentes de Fourier son mutuamente ortogonales se cumple que

$$\int_V \mathbf{A}_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{A}^*_{\mathbf{k}'\lambda'}(\mathbf{r},t)\,d^3r = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}. \tag{4}$$

La factorización de las amplitudes de Fourier del campo en la forma $C_{\mathbf{k}\lambda}a_{\mathbf{k}\lambda}$ se hace previendo la transición posterior al caso cuántico. Estos factores pueden seleccionarse de modo que el hamiltoniano del campo quede expresado en una forma sugerida por la teoría del oscilador armónico (*cf.* la ecuación (11.51)), es decir, como la siguiente suma de contribuciones de osciladores clásicos independientes,

$$H_r = \sum_{\mathbf{k}\lambda}\mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda}a^*_{\mathbf{k}\lambda}a_{\mathbf{k}\lambda}, \tag{5}$$

donde $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda}$ es la energía del modo correspondiente. El factor $a^*_{\mathbf{k}\lambda}a_{\mathbf{k}\lambda}$ puede tomarse ahora como el "peso" del modo (por ejemplo, = 1 si está presente, = 0 en caso contrario). En el caso en que el campo clásico descrito sea estocástico o aleatorio, las amplitudes $a_{\mathbf{k}\lambda}$ pueden seleccionarse como variables estocásticas que portan la información estadística del campo (una representación de este tipo se utiliza en el capítulo 23). Serán estas amplitudes las que nos permitirán introducir las propiedades cuánticas del campo en forma "natural" (aunque enteramente formal) más adelante.

El campo de radiación dado por la ecuación (3) puede verse como un desarrollo en términos de sus osciladores elementales de frecuencia ω_k. Esto puede explicitarse asociando el factor temporal a la correspondiente amplitud, es decir, introduciendo las amplitudes periódicas

$$a_{\mathbf{k}\lambda}(t) = a_{\mathbf{k}\lambda}e^{-i\omega_k t}, \qquad a^*_{\mathbf{k}\lambda}(t) = a^*_{\mathbf{k}\lambda}e^{+i\omega_k t}. \tag{6a}$$

[25] Análisis detallados de estos puntos se encuentran en Cohen-Tannoudji, Dupont-Roc y Grynberg (1989) y Milonni (1994).

Para cuantizar estos osciladores basta transformar estas amplitudes en operadores (pasar de *números c* a *números q,* para usar el lenguaje introducido por Dirac) haciendo la correspondencia $a_{\mathbf{k}\lambda} \to \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$, $a^*_{\mathbf{k}\lambda} \to \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}$ e introduciendo las reglas de cuantización propias de los osciladores armónicos, es decir,

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda'}(t)] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\lambda\lambda'}, \tag{6b}$$

donde todos los conmutadores $[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}'\lambda'}(t)]$, $[\hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}(t), \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}'\lambda'}(t)]$ son nulos. Este procedimiento constituye una generalización directa de las reglas de cuantización (11.49) de los osciladores, a lo que se agrega la hipótesis de que los osciladores son mutuamente independientes a tiempos iguales. En esta forma, los coeficientes $C_{\mathbf{k}\lambda}$ deben elegirse para que la ecuación (5) se transforme en la correspondiente fórmula cuántica, es decir,

$$\hat{H}_r = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \tag{7}$$

Puesto que el término $\hbar\omega/2$ se genera automáticamente como producto de las reglas de conmutación, basta tomar $C_{\mathbf{k}\lambda}$ tal que $\mathcal{E}_{\mathbf{k}\lambda}$ se reduzca a $\hbar\omega_k$; esto se consigue haciendo que

$$C_{\mathbf{k}\lambda} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}}. \tag{8}$$

El campo de radiación construido en esta forma corresponde al campo de vacío de la electrodinámica cuántica cuando se trata del estado fundamental, o a sus excitaciones, y queda expresado en términos de *operadores de campo* como $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$, $\hat{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$, $\hat{\mathbf{B}}(\mathbf{r}, t)$, etc. Como ya se ha dicho, las propias ecuaciones de Maxwell se transforman de esta manera en ecuaciones entre operadores, lo que significa una transición mayor, llena de un profundo significado físico, no menor en ningún caso al que ocurre al pasar de las ecuaciones de Hamilton clásicas a las correspondientes ecuaciones de Heisenberg. En particular, el cambio significa dotar al campo de propiedades cuánticas similares a las adquiridas por los osciladores materiales al ser cuantizados. La justificación final de este paso proviene de los resultados que arroja la teoría así elaborada, y no puede reducirse (al menos, no debería reducirse) a la mera analogía matemática.[26]

Si aceptamos el esquema anterior, las ecuaciones antes escritas siguen siendo válidas, con la sustitución de las variables de campo por los correspondientes operadores. Se obtiene con este procedimiento

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{at}} + \hat{H}_r + \hat{H}_{\text{int}}, \tag{9a}$$

$$\hat{H}_{\text{at}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + \hat{V}(r), \tag{9b}$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{m_0 c}\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m_0 c^2}\hat{\mathbf{A}}^2, \tag{9c}$$

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}} \mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega_k t} + \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega_k t} \right). \tag{9d}$$

[26] Éste procedimiento de cuantización del campo de radiación se basa en ideas y procedimientos propuestos por muchos autores, entre los que debemos destacar por su trabajo pionero a Dirac y Fermi.

En la aproximación lineal el hamiltoniano de interacción resulta

$$\hat{H}_{\text{int}} = -\frac{e}{m_0 c}\hat{\mathbf{A}}\cdot\hat{\mathbf{p}} = -\frac{e}{m_0 c}\sum_{\mathbf{k}\lambda}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_k}}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t)+\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}(t)\right)\hat{\mathbf{p}}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}. \tag{9e}$$

Debe recordarse que $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ y $\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}$ operan en el espacio de Hilbert definido por los osciladores del campo, mientras que operadores de la partícula como $\hat{\mathbf{p}}$, etc., operan en su correspondiente espacio de Hilbert, de tal manera que el espacio de Hilbert del sistema completo es el producto directo de ambos espacios (ahora subespacios). Por lo tanto, las componentes del vector de estado del sistema se escribirán como productos de dos vectores, uno en cada uno de estos subespacios.

Consideremos ahora el conjunto de estados propios del átomo, y sea $|i\rangle$ uno de ellos; usándolos como base e introduciendo los operadores elementales $\hat{\sigma}_{ij}\equiv|i\rangle\langle j|$, el hamiltoniano atómico puede reescribirse en la forma

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{at}} &= \sum_i\sum_j |i\rangle\langle i|\hat{H}_{\text{at}}|j\rangle\langle j| = \sum_{i,j}\left(\langle i|\hat{H}_{\text{at}}|j\rangle\right)|i\rangle\langle j| = \sum_{i,j}E_j\delta_{ij}|i\rangle\langle j| \\ &= \sum_i E_i|i\rangle\langle i| = \sum_i E_i\hat{\sigma}_{ii}.\end{aligned} \tag{10}$$

A su vez, el operador de momento puede reescribirse de la siguiente manera

$$\hat{\mathbf{p}} = \sum_i\sum_j |i\rangle\langle i|\hat{\mathbf{p}}|j\rangle\langle j| = \sum_{i,j}\mathbf{p}_{ij}|i\rangle\langle j| = \sum_{i,j}\mathbf{p}_{ij}\hat{\sigma}_{ij}. \tag{11}$$

Con esto, el hamiltoniano total se transforma en

$$\hat{H} = \sum_i E_i\hat{\sigma}_{ii} + \sum_{\mathbf{k}\lambda}\hbar\omega\left(\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}+\tfrac{1}{2}\right) - \hbar\sum_{i,j}\sum_{\mathbf{k}\lambda}C_{\mathbf{k}\lambda ij}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}+\hat{a}^{\dagger}_{\mathbf{k}\lambda}\right)\hat{\sigma}_{ij}, \tag{12a}$$

en donde se han introducido los nuevos coeficientes

$$C_{\mathbf{k}\lambda ij} = \frac{e}{m_0}\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar\omega_k}}\mathbf{p}_{ij}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} = ie\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar\omega_k}}\omega_{ij}\mathbf{x}_{ij}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}. \tag{12b}$$

La última igualdad se sigue directamente de las ecuaciones de movimiento de Heisenberg, que dan $p_{ij} = im_0\omega_{ij}x_{ij}$ (ecuación (9.96)).

Hasta aquí, el átomo puede poseer cualquier número de estados. Consideraremos ahora el caso en que el espacio de Hilbert del átomo se reduce (artificiosa o naturalmente) a dos dimensiones, de tal manera que hay sólo dos estados, que denotaremos $|1\rangle = |-\rangle$ (el estado "base"), $|2\rangle = |+\rangle$ (el estado "excitado"); escribiremos asimismo $\omega_{21} = \omega_0 = (E_2 - E_1)/\hbar$, con $E_2 > E_1$. Puesto que hay sólo dos dimensiones se cumple que $\hat{\sigma}_{11}+\hat{\sigma}_{22} = |+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-| = \mathbb{I}$, y resulta

$$\begin{aligned}\sum_i E_i\hat{\sigma}_{ii} &= E_1\hat{\sigma}_{11} + E_2\hat{\sigma}_{22} = \tfrac{1}{2}E_1\left(\mathbb{I}+\hat{\sigma}_{11}-\hat{\sigma}_{22}\right) + \tfrac{1}{2}E_2\left(\mathbb{I}+\hat{\sigma}_{22}-\hat{\sigma}_{11}\right) \\ &= \tfrac{1}{2}\left(E_1+E_2\right) + \tfrac{1}{2}\left(E_2-E_1\right)\left(\hat{\sigma}_{22}-\hat{\sigma}_{11}\right),\end{aligned}$$

es decir,

$$\sum_i E_i\hat{\sigma}_{ii} = E_0\hat{\sigma}_0 + \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3, \tag{13}$$

donde E_0 representa la energía promedio de los dos estados, $\hat{\sigma}_0 \equiv \mathbb{I}$ es la matriz unidad 2×2 y $\hat{\sigma}_3$ es una matriz de Pauli (véanse las secciones 8.4 y 12.5):

$$\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_{22} - \hat{\sigma}_{11} = |+\rangle\langle+| - |-\rangle\langle-|\,. \tag{14a}$$

Este operador puede interpretarse como la diferencia de las poblaciones entre los estados superior e inferior, ya que $\langle\hat{\sigma}_3\rangle = P_2 - P_1$. Suponiendo que, como es normal, $\mathbf{x}_{11} = \mathbf{x}_{22} = 0$, $\mathbf{x}_{12} = \mathbf{x}_{21}$ (que implica $\mathbf{p}_{12} = -\mathbf{p}_{21}$), se obtiene en forma análoga

$$\sum_{i,j} C_{\mathbf{k}\lambda ij}\hat{\sigma}_{ij} = C_{\mathbf{k}\lambda 12}\hat{\sigma}_{12} + C_{\mathbf{k}\lambda 21}\hat{\sigma}_{21} = -C_{\mathbf{k}\lambda 21}\,(\hat{\sigma}_{12} - \hat{\sigma}_{21}) = -C_{\mathbf{k}\lambda}\hat{\sigma}_2, \tag{15a}$$

donde se introdujeron los coeficientes

$$C_{\mathbf{k}\lambda} = -iC_{\mathbf{k}\lambda 21} = e\omega_0\sqrt{\frac{2\pi}{V\hbar\omega_k}}\mathbf{x}_{12}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda} \tag{15b}$$

y la matriz de Pauli

$$\hat{\sigma}_2 = i\,(\hat{\sigma}_{12} - \hat{\sigma}_{21}) = i\,(|-\rangle\langle+| - |+\rangle\langle-|)\,. \tag{14b}$$

De esta manera, el hamiltoniano queda expresado en la forma (véase la ecuación (12*a*)):

$$\hat{H} = E_0\hat{\sigma}_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 + \sum_{\mathbf{k}\lambda}\hbar\omega_k\left(\hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2}\right) + \hbar\sum_{\mathbf{k}\lambda}C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\right)\hat{\sigma}_2. \tag{16}$$

Como para la mayoría de las aplicaciones las constantes aditivas E_0 y $\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}\lambda}\hbar\omega_k$ (¡esta última infinita!) no desempeñan un papel dinámico, se acostumbra redefinir el hamiltoniano, sustrayéndole estas cantidades. Queda de esta manera:[27]

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 + \sum_{\mathbf{k}\lambda}\hbar\omega_k\hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + i\hbar\sum_{\mathbf{k}\lambda}C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\right)\left(\hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger\right). \tag{17}$$

Se han introducido aquí las abreviaciones

$$\hat{\sigma} \equiv \hat{\sigma}_{12} = |-\rangle\langle+|\,, \qquad \hat{\sigma}^\dagger \equiv \hat{\sigma}_{21} = |+\rangle\langle-|\,, \tag{14c}$$

para los operadores atómicos de ascenso y descenso (*cf.* el problema ilustrativo 21.8), que actúan de la siguiente manera sobre los estados atómicos $|+\rangle$ y $|-\rangle$:

$$\hat{\sigma}\,|-\rangle = |-\rangle\langle+|\,-\rangle = 0, \qquad \hat{\sigma}\,|+\rangle = |-\rangle\langle+|\,+\rangle = |-\rangle\,; \tag{18a}$$

$$\hat{\sigma}^\dagger\,|-\rangle = |+\rangle\langle-|\,-\rangle = |+\rangle\,, \qquad \hat{\sigma}^\dagger\,|+\rangle = |+\rangle\langle-|\,+\rangle = 0. \tag{18b}$$

Sus propiedades de conmutación son

$$[\hat{\sigma}, \hat{\sigma}^\dagger] = -\hat{\sigma}_3; \qquad [\hat{\sigma}, \hat{\sigma}_3] = 2\hat{\sigma}, \qquad [\hat{\sigma}^\dagger, \hat{\sigma}_3] = -2\hat{\sigma}^\dagger. \tag{19a}$$

[27] Es usual hacer esta simplificación en la literatura. Sin embargo, siempre debe tenerse presente que se han omitido todos los términos asociados a la energía del punto cero, los que en algunos casos pueden llegar a tener un papel físico.

Más en general, se cumple que

$$[\hat{\sigma}_{ij}, \hat{\sigma}_{kl}] = [|i\rangle \langle j|, |k\rangle \langle l|] = \delta_{jk}\hat{\sigma}_{il} - \delta_{il}\hat{\sigma}_{kj}. \tag{19b}$$

Como los operadores de campo y de partícula *en tiempos iguales* actúan sobre espacios diferentes (y sobre sistemas independientes), sus conmutadores se anulan,

$$[\hat{\sigma}_{ij}(t), \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t)] = 0, \quad \text{etc.} \tag{20}$$

Sin embargo, esto ya no es cierto en tiempos diferentes, debido a la interacción entre las partes del sistema, y las correspondientes relaciones de conmutación (en tiempos diferentes) deben derivarse con ayuda de las ecuaciones de movimiento. Esto se aplica en general a todas las reglas de conmutación.

Las ecuaciones de Heisenberg resultan entonces

$$\dot{\hat{a}}_{\mathbf{k}\lambda} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}, \hat{H}] = -i\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger\right) \quad \text{y su adjunta,} \tag{21a}$$

$$\dot{\hat{\sigma}} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{\sigma}, \hat{H}] = -i\omega_0 \hat{\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\lambda} C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\right)\hat{\sigma}_3 \quad \text{y su adjunta,} \tag{21b}$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_3 = \frac{1}{i\hbar}[\hat{\sigma}_3, \hat{H}] = -2\sum_{\mathbf{k}\lambda} C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda} + \hat{a}^\dagger_{\mathbf{k}\lambda}\right)\left(\hat{\sigma} + \hat{\sigma}^\dagger\right). \tag{21c}$$

Es útil analizar con cuidado la estructura de estas ecuaciones, en particular de los términos de interacción. Obsérvese que al desconectar la interacción (poniendo $C_{\mathbf{k}\lambda} = 0$), las variables $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ y $\hat{\sigma}$, así como sus adjuntas, se comportan como osciladores armónicos independientes, mientras que $\hat{\sigma}_3$ (que determina las energías) toma un valor constante, pues evoluciona sólo como consecuencia del acoplamiento. La solución formal de la ecuación (21a), por ejemplo, puede escribirse como

$$\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t) = \hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(0)e^{-i\omega_k t} + C_{\mathbf{k}\lambda}\int_0^t \left(\hat{\sigma}(t') - \hat{\sigma}^\dagger(t')\right) e^{i\omega_k(t'-t)}\, dt'. \tag{22}$$

Esta expresión indica que no hay razón para esperar que $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}(t)$ y $\hat{\sigma}(t')$, digamos, conmuten para $t \neq t'$.

El término $C_{\mathbf{k}\lambda}\left(\hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger\right)$ en la ecuación (21a) que determina la evolución de $\hat{a}_{\mathbf{k}\lambda}$ proviene del conmutador (6b) entre los operadores del campo. En otras palabras, para un campo no cuantizado este término no existe y los efectos asociados a él simplemente no se dan. De todos los efectos de la cuantización del campo el más importante es quizá la aparición de las transiciones espontáneas, y la consecuente vida media finita de los estados atómicos excitados (recuérdese que la ecuación de Schrödinger predice que todos los estados excitados son estacionarios). La emisión espontánea la obtenemos al sustituir la ecuación (22) y su adjunta en (21c), lo que genera términos (de orden segundo o superior) que hacen evolucionar las poblaciones. Aquí tenemos la explicación de por qué fue necesario cuantizar el campo de radiación en la sección 17.5 para obtener un coeficiente A de Einstein diferente de cero. Otros efectos debidos al acoplamiento materia-campo son los desplazamientos de las energías propias y su correlato, los corrimientos de las líneas espectrales (efecto Lamb, etc.), la posibilidad de oscilación de las poblaciones, etcétera.

Supóngase ahora que en la aplicación de interés es legítimo considerar un sólo modo del campo de radiación de frecuencia ω, que consideraremos que es próxima a ω_0. Por ejemplo, éste sería el caso si los átomos (o el sistema de interés en general) fueran iluminados con un láser, cuya radiación puede considerarse monocromática con buena aproximación. El hamiltoniano del sistema se reduce en este caso, usando la ecuación (17), a (omitimos por ser innecesarios los índices $\mathbf{k}$ y λ):

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 + \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + i\hbar C\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right)\left(\hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger\right). \tag{23}$$

La interacción contiene cuatro términos

$$\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right)\left(\hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger\right) = \hat{a}\hat{\sigma} - \hat{a}\hat{\sigma}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{\sigma} - \hat{a}^\dagger\hat{\sigma}^\dagger. \tag{24}$$

De las ecuaciones (21a) y (21b) se sigue que en ausencia de acoplamiento $\hat{a}(t)$ es de la forma $\hat{a}(0)e^{-i\omega t}$ y, análogamente, $\hat{\sigma}(t) = \hat{\sigma}(0)e^{-i\omega_0 t}$. Por lo tanto, para acoplamiento suficientemente débil, los términos $\hat{a}\hat{\sigma}$ y $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}^\dagger$ oscilan rápidamente con frecuencia $\omega_0 + \omega$, mientras que los términos $\hat{a}\hat{\sigma}^\dagger$ y $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}$ oscilan con la frecuencia notablemente más baja $|\omega_0 - \omega|$, que se anula en resonancia exacta. En la aproximación de onda rotatoria se desprecian los términos que varían rápidamente frente a los que lo hacen con lentitud (que son las contribuciones resonantes o casi resonantes) (véase el problema PXVII.26 y el problema ilustrativo anterior). Si aceptamos esta aproximación el hamiltoniano se reduce a

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 + \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} + i\hbar C\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma} - \hat{a}\hat{\sigma}^\dagger\right). \tag{25}$$

Éste es el llamado *modelo de Jaynes y Cummings*. El término $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}$ contiene un operador de creación del campo y uno de descenso del átomo; a su vez, la interacción $\hat{a}\hat{\sigma}^\dagger$ describe la aniquilación de un fotón y la excitación del átomo. Se sigue que en la aproximación de onda rotatoria, la excitación atómica siempre va acompañada de la aniquilación de un fotón (término $\hat{a}\hat{\sigma}^\dagger$), y la desexcitación, de la producción de un fotón (término $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}$). Éste no sería el caso si se conservaran los términos previamente despreciados $\hat{a}\hat{\sigma}$ y $\hat{a}^\dagger\hat{\sigma}^\dagger$. Debido a esta propiedad, en resonancia ($\omega = \omega_0$) el operador

$$\hat{N}(t) = \tfrac{1}{2}\hat{\sigma}_3 + \hat{a}^\dagger(t)\hat{a}(t) \tag{26}$$

es una integral de movimiento, con valores propios $n \pm 1/2$ (n es el número de fotones).[28]

Las ecuaciones de movimiento del modelo de Jaynes y Cummings son las ecuaciones de Heisenberg para los operadores $\hat{a}$, $\hat{a}^\dagger$, $\hat{\sigma}_3$, $\hat{\sigma}$ y $\hat{\sigma}^\dagger$. Con ayuda de las relaciones de conmutación establecidas anteriormente se obtiene, por ejemplo (véase problema adicional 17.16):

$$\dot{\hat{a}} = -i\omega a + C\hat{\sigma}, \tag{27a}$$

$$\dot{\hat{\sigma}} = -i\omega\sigma + C\hat{a}\hat{\sigma}_3, \tag{27b}$$

$$\dot{\hat{\sigma}}_3 = -2C\left(\hat{a}^\dagger\hat{\sigma} - \hat{a}\sigma^\dagger\right). \tag{27c}$$

Estas ecuaciones hallan aplicación en una amplia variedad de problemas de la óptica cuántica.

[28] Pueden verse más detalles en Milonni (1994), capítulo 6.

Problemas

17. 1. ¿Qué relación existe entre el método variacional y la teoría de perturbaciones independientes del tiempo?

17. 2. Para resolver el problema del oscilador armónico con el método variacional, se proponen las siguientes funciones de prueba:

I. $A_0 e^{-\alpha x^2}$ para el estado base;

II. $A_1 x e^{-\alpha x^2}$ para el primer estado excitado;

III. $A_2(1 + bx^2)e^{-\alpha x^2}$ para el segundo estado excitado.

Justifique esta selección y determine las funciones de onda y los eigenvalores de la energía para los tres primeros estados.

17. 3. Para el estudio del estado base de un oscilador armónico se proponen las siguientes funciones de prueba:

I. $\psi = A/(1 + ax^2)$;
II. $\psi = A/(1 + ax^2)^2$.

En ambos casos $a > 0$. Justifique esta selección y determine en cada caso una cota superior para la energía del estado base, así como $\langle x^2 \rangle$ y $\langle p^2 \rangle$; compare con los resultados exactos.

17. 4. Resuelva el problema 14.3:

a) con el método variacional;
b) con el método WKB.

Compare estas soluciones con la perturbativa y determine la región de validez de cada una de ellas.

17. 5. Estudie el problema de una partícula que se encuentra atrapada por el potencial de Yukawa:

$$V = -g^2 \frac{e^{-\alpha r}}{r},$$

mediante el método variacional. Determine el valor máximo de α para el cual existe al menos un estado ligado. Pase al límite del potencial coulombiano y demuestre que para este potencial siempre existe un espectro discreto. Determine la función de onda y la energía del estado base óptimas en el límite coulombiano. *Sugerencia:* para que las soluciones coulombianas resulten exactas, es conveniente tomar como función de prueba $\psi = Ae^{-\beta r}$.

(*Solución:* $\alpha_{\text{máx}} = mg^2/\hbar^2$.)

17. 6. En física nuclear con frecuencia se toma como modelo de pozos atractivos un potencial de oscilador armónico truncado: $V = m\omega^2(x^2 - a^2)/2$ para $|x| \leq a$ y $V = 0$ para $|x| > a$.

a) Utilice el método variacional para estimar la energía del estado base y la del primer estado excitado.
b) Estime los eigenvalores anteriores usando el método WKB ¿En qué condiciones puede el pozo contener un sólo estado ligado?

Compare resultados y determine cuáles son más confiables.

17. 7. Utilice el método variacional para demostrar que todo potencial puramente atractivo tiene al menos un estado ligado, cualquiera que sea su profundidad. *Sugerencia:* una función de prueba gaussiana es muy apropiada para este fin.

17. 8. Deduzca detalladamente la ecuación (17.36) para la energía total de un átomo dada por el método Hartree-Fock.

17. 9. *Determine las fuerzas de van der Waals entre dos moléculas neutras simples mediante un cálculo perturbativo a segundo orden empleando el hamiltoniano (17.15). *Sugerencia:* el cálculo exacto es complicado; en su lugar, haga una estimación del resultado sustituyendo el denominador variable de la suma que da la energía de interacción por una constante apropiadamente elegida.

17. 10. Demuestre que una perturbación adiabática produce transiciones periódicas en un sistema que posee dos estados degenerados.

17. 11. Demuestre que, si a un sistema que se encuentra en su estado base se le aplica la perturbación impulsiva $V(t) = \hat{A}\delta(t)$, la probabilidad de que se produzca una transición a cualquier estado excitado es

$$w = \frac{1}{\hbar^2}\left(\langle 0|A^2|0\rangle - \langle 0|A|0\rangle^2\right).$$

17. 12. Un oscilador armónico en su estado base es perturbado por la aplicación repentina de un campo eléctrico externo uniforme de intensidad ϵ (no necesariamente pequeña), que permanece constante a partir de ese momento. Demuestre que la probabilidad de transición al estado excitado n está dada por la distribución de Poisson:

$$W_{0n} = \frac{\xi_0^{2n}}{2^n n!} e^{-\xi_0^2/2},$$

donde $\xi_0 = x_0/\sqrt{\hbar/m\omega}$ y $x_0 = e\epsilon/m\omega^2$. Determine el valor medio de n.

17. 13. Un sistema físico que posee sólo los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$, degenerados y ortogonales, es perturbado por la acción de un potencial V que se aplica en el intervalo $(0, T)$. Suponiendo (para simplificar) que los elementos de matriz de V son $V_{11} = V_{22} = 0, V_{12} = V_{21} = V_0$, determine exactamente la probabilidad de la transición del estado $|1\rangle$ al $|2\rangle$, sabiendo que el sistema se encontraba inicialmente en el estado $|1\rangle$. Determine después esta probabilidad a primer orden de la teoría de perturbaciones y compare los resultados. ¿Cuándo es válida la solución perturbativa?

17. 14. Calcule detalladamente el coeficiente B de Einstein para procesos de absorción resonante y muestre que se satisface la relación de Einstein $B_{nk} = B_{kn}$.

17. 15. Demuestre que la probabilidad por unidad de tiempo de que un átomo realice una transición cuadrupolar espontánea entre la pareja de estados n y n' es

$$A_{nn'}^{(2e)} = \frac{\omega_{nn'}^5}{90\hbar c^5} \sum_{i,j} \left|\langle n|Q_{ij}|n'\rangle\right|^2,$$

donde Q_{ij} son las componentes del momento cuadrupolar eléctrico:

$$Q_{ij} = e\left(3x_i x_j - r^2\delta_{ij}\right), \quad i, j = 1, 2, 3.$$

17. 16. Encuentre las reglas de selección para transiciones cuadrupolares eléctricas de: *a)* partículas confinadas en un pozo rectangular infinito unidimensional; *b)* partículas en un pozo de oscilador armónico unidimensional; *c)* un rotor rígido plano.

Problemas adicionales

17. 1. ¿Cuál es la razón por la que en el problema 17.3 cada función de prueba predice la relación correcta $\langle \hat{p}^2 \rangle = m^2\omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle$, pese a que por separado cada una de las cantidades $\langle \hat{x}^2 \rangle$ y $\langle \hat{p}^2 \rangle$ queda determinada sólo de manera aproximada?

17. 2. Demuestre que la restricción $b < a$ empleada al aplicar el método variacional en el problema 17.6 es consistente con los resultados del análisis del mismo problema usando el método WKB.

17. 3. Verifique detalladamente que la función de prueba

$$\psi(r) = \left(\frac{\mu}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\mu r^2/2}, \quad \mu > 0,$$

da para el hamiltoniano del átomo de hidrógeno (en unidades atómicas):

$$E(\mu) = \left\langle -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{3\mu}{4} - 2\sqrt{\frac{\mu}{\pi}}\,.$$

17. 4. Verifique detalladamente los resultados que se dan en el problema PXVII.18.

17. 5. Aplique el método variacional para determinar la energía del estado base y la del primer estado excitado de una partícula que se mueve sobre una recta, bajo la acción de una fuerza atractiva de módulo constante. Como comparación, en unidades $2m_0 = \hbar = |F| = 1$ los eigenvalores correctos son $E_0 = 1.01879\ldots, E_1 = 2.33810\ldots$ *Sugerencia:* utilice funciones de oscilador armónico de frecuencia apropiada como funciones de prueba.

17. 6. Determine con el método variacional la energía del estado base de partículas ligadas por el potencial

$$V(x) = -V_0 e^{-x^2/a^2}, \quad V_0 > 0.$$

Se sugiere emplear una función de prueba gaussiana. Estudie en particular el comportamiento de la energía en el caso de un pozo profundo, con $V_0 \gg \hbar^2/2m_0a^2$.

17. 7. Use el método variacional para estimar la energía del estado base de partículas en un pozo rectangular infinito de ancho $2L$, centrado en el origen, empleando funciones de prueba del tipo

$$\psi(x) = \begin{cases} 0, & x^2 > a^2, \\ x^2 - a^2, & x^2 < a^2, \end{cases} \quad 0 < a < L.$$

17. 8. Derive detalladamente la ecuación (PXVII.283).

17. 9. En la sección 17.5 se muestra que la probabilidad de emisión de radiación inducida con transición entre eigenestados atómicos k y n es proporcional a $\left|\langle n|\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}\,|k\rangle\right|^2$, donde $\hat{\epsilon}$ es el vector de polarización de la radiación emitida (ecuación (17.84)). Cuando se hace la aproximación de onda larga $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \to 1$ se obtiene la radiación dipolar eléctrica, proporcional a $|\langle n|\, \hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}\,|k\rangle|^2 = m_0^2\omega_{nk}^2\,|\langle n|\, \hat{\epsilon}\cdot\mathbf{r}\,|k\rangle|^2$; en la siguiente aproximación se obtiene la radiación cuadrupolar, proporcional a $|\langle n|\, (-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\,\hat{\epsilon}\cdot\hat{\mathbf{p}}\,|k\rangle|^2$, y así sucesivamente. De aquí se sigue que las reglas de selección de la radiación cuadrupolar se derivan de las propiedades de los elementos de matriz atómicos del tipo $\langle n|\, x\frac{\partial}{\partial y}\,|k\rangle$, etcétera.

a) Demuestre que

$$\langle n|\, x\frac{\partial}{\partial y} + y\frac{\partial}{\partial x}\,|k\rangle = \frac{m_0}{\hbar^2}\,(E_k - E_n)\,\langle n|\, xy\,|k\rangle\,,$$

$$-i\hbar\,\langle n|\, x\frac{\partial}{\partial y}\,|k\rangle = -\frac{1}{2}im_0\omega_{kn}\,\langle n|\, xy\,|k\rangle + \frac{1}{2}\,\langle n|\, \hat{L}_z\,|k\rangle\,.$$

El primer término de esta última expresión da lugar a la *radiación cuadrupolar eléctrica* ($E2$), mientras que el segundo, a la *radiación dipolar magnética* ($M1$.).

b) Escribiendo los productos del tipo xy, etc., en términos de los armónicos esféricos, se tiene que los elementos de matriz del tipo $\langle n|\, xy\, |k\rangle$, etc., se anulan, a menos que se cumplan las reglas de selección:

$$\Delta l = 0, \pm 2 \quad \text{si} \quad l_k \neq 0; \qquad l_n = 2 \quad \text{si} \quad l_k = 0,$$

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2.$$

La radiación emitida por sistemas cuánticos conforme a estas reglas es cuadrupolar eléctrica.

17. 10. Haga una estimación general de la vida media de un estado excitado atómico.

17. 11. Determine la dirección en que es más probable que se emita un electrón por la absorción de radiación γ de 50 keV.

17. 12. Obtenga detalladamente el resultado final dado en la ecuación (PXVII.290).

17. 13. Verifique que la normalización de la función de onda (PXVII.352) es preservada por las soluciones de la pareja de ecuaciones (PXVII.357)-(PXVII.358).

17. 14. Considere la pareja de ecuaciones (PXVII.357)-(PXVII.358) para el caso de un campo electrostático. Demuestre que para un átomo que se encuentra en el estado inferior a $t = 0$ se cumple que

$$|C_2|^2 = \frac{4\,|\mathcal{V}|^2}{\omega_0^2 + 4\,|\mathcal{V}|^2}\,\mathrm{sen}^2\,\frac{1}{2}\left(\omega_0^2 + 4\,|\mathcal{V}|^2\right)^{1/2} t.$$

17. 15. Obtenga detalladamente la solución (PXVII.376) para los dos osciladores acoplados. Calcule los valores esperados de x, y, x^2, y^2, xy y la energía, usando la solución exacta y la de Hartree-Fock, y compare los resultados. ¿Cuál es el significado de la energía corregida en la ecuación de Hartree-Fock (PXVII.380) para cada cuasipartícula?

17. 16. Derive con detalle las ecuaciones de movimiento (PXVII.421)-(PXVII.423).

17. 17. Considere el modelo estudiado en el problema 17.29 para el caso en que el sistema se encuentra inicialmente en el estado $|+\rangle\,|n\rangle$. Derive la ecuación de movimiento

$$\ddot{\hat{\sigma}}_3 + 2C^2\hat{\sigma}_3 + 4C^2\hat{\sigma}_3 N(t) = 0$$

y demuestre que

$$\langle\hat{\sigma}_3\rangle = \cos 2C\sqrt{n+1}t, \qquad \left\langle a^\dagger a\right\rangle = n + \mathrm{sen}^2\, C\sqrt{n+1}t,$$
$$P_2 = 1 - P_1 = \cos^2 C\sqrt{n+1}t,$$

donde P_1, P_2 son las poblaciones de los niveles atómicos. La frecuencia de oscilación entre niveles generada por la interacción, $\omega_R = C\sqrt{n+1}$, es la llamada *frecuencia de Rabi*. En el límite $n \to 0$ esta frecuencia se reduce a $\omega_R^0 = C$, que sigue siendo diferente de cero (llamada *frecuencia de Rabi del vacío*). En cambio, en un cálculo clásico en vez de $n+1 \to 1$ se obtendría simplemente $n \to 0$, y el estado inicial superior permanecería estable. En otras palabras, la teoría clásica es incapaz de predecir el decaimiento espontáneo de los estados excitados.

17. 18. Resuelva el problema 17.19 con el método variacional utilizando la función de prueba $\psi\,(x) = Ax^s e^{-\beta x}$. Determine el rango de valores de s para el cual: *a)* el valor esperado de la energía cinética es positivo; *b)* es aplicable el método variacional; obtenga además: *c)* la relación entre la predicción dada por el método variacional y la exacta para la energía del estado base; *d)* la mejor predicción posible para esta energía; *e)* la correspondiente función de prueba óptima. Compare estos resultados con los obtenidos en el problema 17.19 para $s = 1$.

17. 19. Calcule la probabilidad de que un electrón en un átomo realice una transición entre estados estacionarios por la influencia de una partícula cargada que pasa cerca del átomo.
17. 20. Un oscilador unidimensional originalmente en reposo es sometido a una fuerza $f(t)$. Encuentre la ecuación de movimiento del centro del paquete de onda utilizando la teoría de perturbaciones a primer orden y compare con el resultado exacto.
17. 21. Demuestre que en la teoría cuántica, así como en la teoría clásica, un oscilador armónico lineal cargado puede absorber o emitir radiación sólo de una frecuencia igual a su frecuencia clásica.

18. Estructura atómica. Modelo de capas nuclear

18.1. La tabla periódica de los elementos

PARA ESTUDIAR CUALQUIER átomo que no sea el hidrogenoide tenemos que recurrir a métodos aproximativos; en particular, el método de Hartree y Fock discutido en la sección 17.3 ofrece amplias posibilidades para abordar los problemas relacionados con la estructura del átomo. Si, al adoptar este método, consideramos que cada electrón se mueve en el campo central promedio producido por el núcleo y el resto de electrones orbitales, resulta que el estado de cada electrón atómico se puede describir con los números cuánticos n, l, m y s_3 empleados para describir los estados hidrogenoides. Esto significa, a su vez, que el átomo considerado como una estructura compleja posee normalmente momento angular total bien definido y, en la aproximación en que podemos despreciar el acoplamiento espín-órbita, que tanto el momento atómico orbital como el espinorial están bien definidos (esto sucede, por ejemplo, en los átomos ligeros). Sin embargo, el hecho mismo de que el potencial efectivo en que se mueve cada electrón corresponda al campo autoconsistente, el cual difiere de modo apreciable de un simple potencial coulombiano, implica que la energía de cada electrón depende tanto del número cuántico principal n (definido como $l + 1 +$ número de nodos de la función radial) como del momento orbital l. Por lo tanto, la energía del átomo depende en forma muy complicada de los números cuánticos electrónicos.

Por otro lado, el principio de exclusión, al exigir que un mismo átomo no contenga dos electrones en el mismo estado caracterizado por el juego de números cuánticos (n, l, m, s_3), implica que conforme vamos agregando electrones para construir sucesivamente los diferentes átomos, tenemos que ir elevando el valor de n, desde el menor valor posible $n = 1$ hasta un máximo que dependerá del número de electrones que habremos de acomodar. De la experiencia adquirida con las funciones de onda hidrogenoides sabemos que, al elevar n, la energía del electrón se incrementa. Este hecho, que en efecto es universal (para l fija), conduce a la observación de que las propiedades de los átomos no varían continuamente conforme se eleva el número atómico Z (igual al número de protones en el núcleo y al número de electrones orbitales en el átomo neutro). En efecto, cuando al agregar un nuevo electrón se hace necesario asignarle un *nuevo* valor (mayor) a n para satisfacer el principio de Pauli, se introduce una evidente discontinuidad en las propiedades del sistema. La validez de esta observación se comprueba en la práctica, pues es bien sabido que el

ordenamiento de los elementos por número atómico ascendente muestra la aparición de regularidades tanto físicas como químicas que se repiten periódicamente, lo que constituye la base observacional de la que partió D. I. Mendeleyev para proponer la tabla periódica de los elementos en 1869. Mendeleyev estableció su tabla a partir de las propiedades físicas y químicas de los elementos, pero con el advenimiento de la mecánica cuántica esta tabla adquirió el valor de un ordenamiento estructural. La conclusión que obtenemos es que la clasificación de los electrones atómicos por el valor del número cuántico principal es fundamental y expresa en forma sintética un conjunto de propiedades del átomo en cuestión.

Tomando en cuenta lo anterior, se introduce el concepto de *capa* (atómica): todos los electrones que tienen la misma n se encuentran en una misma capa. Cuando una capa contiene tantos electrones como permite el principio de exclusión, se dice que está *cerrada* o *llena*. Las capas se designan con el valor de n que les corresponde, o bien con la notación introducida por la espectroscopia de rayos x, que emplea las letras (mayúsculas) K, L, M, ... para ellas. La correspondencia es:

Valor de n	1	2	3	4	5	6	7
Capa	K	L	M	N	O	P	Q

Dentro de cada capa, los electrones pueden tener valores enteros de l que van desde 0 hasta $n-1$, formando las *subcapas* s, p, d, f, cuando $l = 0, 1, 2, 3$, respectivamente. Para determinar cuántos electrones caben en una subcapa, notamos que en cada estado con n, l y m fijas puede haber dos electrones, asociados a cada uno de los dos posibles valores de s_3; como para l dada hay $2l + 1$ diferentes valores de m (la energía del electrón no puede depender de m en ausencia de efectos espín-órbita y campos externos), tendremos que en cada subcapa caben hasta $2(2l + 1)$ electrones. Por lo tanto, el número de electrones en las subcapas $s\,(l = 0)$, $p\,(l = 1)$, $d\,(l = 2)$ y $f\,(l = 3)$ es 2, 6, 10 y 14, respectivamente. En un átomo cuyas funciones de onda fueran todas hidrogenoides, en cada capa podrían acomodarse todos los electrones de todas sus subcapas, lo que daría $2n^2$ electrones[1] en la capa n (2 para la capa K, 8 para la L, 18 para la M, 32 para la N, etc.). Sin embargo, esto no sucede en los átomos reales, pues en ellos sólo se dan las subcapas s, p, d y f, como se muestra en el cuadro 18.1, por lo que una capa nunca contiene más de 32 electrones cuando está llena.[2]

El orden en que las capas y subcapas se van llenando conforme se incrementa Z depende de las interacciones entre los electrones, dándose siempre la tendencia a ocupar primero los lugares de menor energía; así, primero se llena la capa con $n = 1$, después, con $n = 2$, 3, etc. Sin embargo, conforme n aumenta, van apareciendo valores adicionales de l, y como la energía de los electrones depende tanto de n como de l, llega a suceder que se producen inversiones en el orden, es decir, hay estados que aparecen en el orden inverso al esperado para un átomo hidrogenoide. Como se muestra en el cuadro 18.1, el orden empírico en que aparecen los niveles es (de menor a mayor energía) $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $\underline{4s}$, $\underline{3d}$, $4p$, $\underline{5s}$, $4d$, $5p$, $\underline{6s}$, $\underline{5d}$, $\underline{4f}$, $\underline{5d}$, $6p$, $\underline{7s}$, $\underline{6d}$, $\underline{5f}$, $\underline{6d}$ (se subrayan las inversiones). Estas inversiones son importantes

[1] Este número se obtiene como $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2[1 + 3 + \cdots + (2n-1)] = 2n^2$.

[2] Una versión moderna de la tabla periódica y detalles sobre cada elemento pueden verse en el sitio http://www.webelements.com

CUADRO 18.1. *Configuración electrónica y términos espectroscópicos de los elementos*

CONFIGURACIÓN EXPLÍCITA

Z	Elemento	Configuración	NE	$n=1$	2	3	4	5	6	7	
				$l=s$	sp	spd	$spdf$	$spdf$	$spdf$	sp	Capa
1	H	$1s$	$^2S_{1/2}$	1							K
2	He	$1s^2$	$^1S_0$	2							
3	Li	He$2s$	$^2S_{1/2}$	2	1						L
4	Be	He$2s^2$	$^1S_0$	2	2						
5	B	He$2s^2 2p$	$^2P_{1/2}$	2	2 1						
⋮											
10	Ne	He$2s^2 2p^6$	$^1S_0$	2	2 6						
11	Na	Ne$3s$	$^2S_{1/2}$	2	2 6	1					M
12	Mg	Ne$3s^2$	$^1S_0$	2	2 6	2					
13	Al	Ne$3s^2 3p$	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 1					
⋮											
18	Ar	Ne$3s^2 3p^6$	$^1S_0$	2	2 6	2 6					
19	K	Ar$4s$	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6	1				N
20	Ca	Ar$4s^2$	$^2S_0$	2	2 6	2 6	2				
21	Sc	Ar$4s^2 3d$	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 1	2				
⋮								} (1)			
30	Zn	Ar$4s^2 3d^{10}$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2				
31	Ga	Ar$4s^2 3d^{10} 4p$	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 1				
⋮											
36	Kr	Ar$4s^2 3d^{10} 4p^6$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6				
37	Ru	Kr$5s$	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6	1			O
38	Sr	Kr$5s^2$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6	2			
39	Y	Kr$5s^2 4d$	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2			
⋮									} (2)		
48	Cd	Kr$5s^2 4d^{10}$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2			
49	In	Kr$5s^2 4d^{10} 5p$	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1			
54	Xe	Kr$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6			
55	Cs	Xe$6s$	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1		P
56	Ba	Xe$6s^2$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2		

continúa

CUADRO 18.1. *Configuración electrónica y términos espectroscópicos de los elementos (concluye)*

57	La	Xe$6s^2 5d$	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2			
58	Ce	Xe$6s^2 4f 5d$	$^3H_5$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2			
⋮												
71	Lu	Xe$6s^2 4f^{14} 5d$	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2		(3)	
72	Hf	Xe$6s^2 4f^{14} 5d^2$	$^3F_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2			
⋮												
80	Hg	Xe$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2		(4)	
81	Tl	Xe$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p$	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1			
⋮												
86	Rn	Xe$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6			
87	Fr	Rn$7s$	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1		Q
88	Ra	Rn$7s^2$	$^1S_0$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2		
89	Ac	Rn$7s^2 6d$	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2		
90	Th	Rn$7s^2 6d^2$	$^3F_2$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2		
91	Pa	Rn$7s^2 5f^2 6d$	$^4K_{11/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2		
⋮												
103	Lw	Rn$7s^2 5f^{14} 6d$		2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2	(5)	

Observaciones:

1) Metales de transición (grupo del Fe).
2) Metales de transición (grupo del Pd).
3) Metales de transición interna (lantánidos o tierras raras).
4) Metales de transición (grupo del Pt).
5) Metales de transición (actínidos).

En la configuración explícita se da el número de orbitales para cada juego de valores (n, l).

como veremos más adelante, pues el llenado de las subcapas $3d$, $4d$ y $5d$ produce los metales de transición, mientras que el llenado de las subcapas $4f$ y $5f$ produce las tierras raras (los lantánidos) y los actínidos, respectivamente. Las inversiones tienen su origen en que, en un átomo en su estado base, la capa externa puede contener sólo electrones s y p, por lo que las subcapas d y f se van llenando como subcapas *internas,* lo que incrementa su energía (más adelante se retoma este punto).

La notación utilizada para especificar la configuración electrónica de un átomo es la de sus orbitales, es decir, la especificación de los números cuánticos de los electrones, pues suele escribirse $(nl)^k$ o simplemente nl^k para referirse a k electrones equivalentes en el estado nl; por ejemplo, el H se representa con $1s$, el He con $1s^2$. En la designación espectroscópica se introduce el llamado "término", que especifica los números cuánticos que caracterizan el estado angular del átomo, con la notación $^{2s+1}L_j$. Así, por ejemplo, la descripción espectroscópica del H es $^2S_{1/2}$, mientras que el estado base del He corresponde a $^1S_0$; es decir, se trata de un singulete de espín, con momento orbital y total ambos cero. En el cuadro 18.1 se muestran la configuración electrónica y la notación espectroscópica (NE) de cada uno de los

elementos incluidos. En ella se muestra también el orden del llenado de las subcapas, en tal forma que se hacen evidentes las inversiones. La correspondencia entre la configuración electrónica y la designación espectroscópica (el término) no es unívoca y se establece mediante las *reglas empíricas de Hund* (F. Hund, 1925), que pueden estudiarse en cualquier texto especializado.

Vamos a ver con más detenimiento cómo van llenándose las subcapas electrónicas y generándose las periodicidades que dan origen a la tabla periódica de los elementos (cuadro 18.2). En esta tabla[3] los elementos quedan ordenados en nueve columnas, a las que se les llama *grupos,* que se numeran del 0 al VIII, y en siete hileras, que se llaman *periodos* (numerados del 1 al 7) y que corresponden precisamente a las capas K, L, ..., Q. Los elementos están colocados según el orden ascendente de su número atómico Z y cada grupo contiene elementos químicamente análogos.

En los primeros periodos de la tabla (capas K y L; véanse los cuadros 18.1 y 18.2) los elementos van apareciendo precisamente en el orden en que la aproximación hidrogenoide lo anticiparía: el H y el He llenan la subcapa $1s$, única que contiene la capa K; el Li inicia la capa L, cuya subcapa $2s$ se llena con el Li y el Be, mientras que seis elementos adicionales (B, C, N, O, F y Ne) llenan la subcapa $2p$. Con esto se completa el segundo periodo, por lo que el acomodo del siguiente elemento ($_{11}$Na) requiere abrir la capa M, que es una réplica de la anterior y se satura con el $_{18}$Ar, porque los orbitales $3d$ no se ocupan. En el siguiente periodo (capa N) se produce la primera inversión, pues el nivel $3d$ resulta ser más energético que el $4s$; este periodo contiene subcapas $4s$, $3d$ y $4p$, es decir, un total de 18 elementos. Los 10 elementos adicionales requeridos hasta alcanzar el llenado de la subcapa $3d$ son todos metales[4] (constituyen los primeros metales de transición). El quinto periodo repite el anterior (el llenado de toda capa empieza, sin excepción, con estados s) y contiene el segundo grupo de metales de transición, que aparecen durante el llenado de la subcapa $4d$, como se muestra en los cuadros.

El siguiente periodo (capa P) contiene 32 elementos, pues aparte de las subcapas $6s$, $5d$ y $6p$, que se llenan en forma análoga a la de los dos periodos anteriores (y contienen un tercer grupo de metales de transición), debe llenarse también la subcapa $4f$, que contiene 14 posibles lugares. En la figura 13.2 se observa que las funciones radiales hidrogenoides para $l = n - 1$ (es el caso de los estados $4f$) tienen un solo máximo que se encuentra mucho más cerca del origen que los máximos del resto de estados de la misma n. Por lo tanto, los electrones $4f$ se encontrarán en promedio mucho más cerca del núcleo que los electrones $6s$, es decir, forman órbitas *internas,* como se había señalado antes. El llenado de la subcapa $4f$ se inicia con el $_{58}$Ce y termina con el $_{71}$Lu, elementos que constituyen las llamadas tierras raras o lantánidos.

Puesto que los electrones $4f$ ocupan lugares internos, la capa *externa* de todos los lantánidos es la misma y corresponde a la configuración $(6s)^2$, lo que significa que estos 14 elementos poseen esencialmente las mismas propiedades químicas que

[3] En la tabla se indican los orbitales en exceso de carozo de gas inerte de cada capa, es decir, en exceso de capas cerradas; por ejemplo, la configuración electrónica del $_{11}$Na es $(\mathrm{Ne})(3s) = (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)$ (véase cuadro 18.1).

La separación en subgrupos A y B de las familias I a VII se debe a la clasificación inicial de Mendeleyev; sin embargo, hoy se considera puramente convencional, pues no está relacionada con ninguna característica fundamental de los elementos.

[4] Los metales representan aproximadamente el 75 % de los elementos conocidos.

CUADRO 18.2. *Tabla periódica de los elementos (primera parte).*

GRUPO

Período (capa)	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	VIII
1 K (2) 1*s*	**1** H hidró– geno 1								
2 L (8) 2*s* 2*p*	**3** Li litio 1	**4** Be berilio 2							
3 M (8) 3*s* 3*p*	**11** Na sodio 1	**12** Mg magnesio 2	**13** Al aluminio 2 1						
4 N (18) 4*s* 3*d* 4*p*	**19** K potasio 1	**20** Ca calcio 2	**21** Sc escandio 2 1	**22** Ti titanio 2 2	**23** V vanadio 2 3	**24** Cr cromo 1 5	**25** Mn manganeso 2 5	**26** Fe hierro 2 6	**27** Co cobalto 2 7
5 O (18) 5*s* 4*d* 5*p*	**37** Rb rubidio 1	**38** Sr estroncio 2	**39** Y itrio 2 1	**40** Zr circonio 2 2	**41** Nb niobio 2 4	**42** Mo molibdeno 1 5	**43** Tc tecnecio 3 5	**44** Ru rutenio 1 7	**45** Rh rodio 1 8
6 P 6*s* 5d (32) 4*f* 5*d* 6*p*	**55** Cs cesio 1	**56** Ba bario 2	**57** La* lantano 2 1 0	**72** Hf hafnio 2 14 2	**73** Ta tantalio 2 14 3	**74** W tungsteno 2 14 4	**75** Re renio 2 14 5	**76** Os osmio 2 14 6	**77** Ir iridio 2 14 7
7 Q 7*s* 6*d* 5*f*	**87** Fr francio 1	**88** Ra radio 2	**89** Ac† actinio 2 1	**104**	**105**				

*Lantánidos

6 P 6*s* 5*d* 4*f*	**58** Ce cerio 2 1 1	**59** Pr praseodimio 2 0 3	**60** Nd neodimio 2 0 4	**61** Pm prometio 2 0 5	**62** Sm samario 2 0 6	**63** Eu europio 2 0 7	**64** Gd gadolinio 2 1 7
6 P 6*s* 5*d* 4*f*	**65** Tb terbio 2 0 9	**66** Dy disprosio 2 0 10	**67** Ho holmio 2 0 11	**68** Er erbio 2 0 12	**69** Tm(Tu) tulio 2 0 13	**70** Yb iterbio 2 0 14	**71** Lu lutecio 2 1 14

CUADRO 18.2. *Tabla periódica de los elementos (segunda parte). Los metales de transición interna se muestran por separado (sólo forman parte integral de la tabla periódica en tablas del tipo Thomsen-Bohr). El* $_1H$ *se colocó convencionalmente en el grupo Ia, pero en ocasiones se le incluye en el grupo VIIb, pues posee propiedades de ambos, sin coincidir precisamente con ninguno de los dos por su carácter específico.*

GRUPO

Período (capa)	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
K (2) 1*s*									**2** He helio 2
2 L (8) 2*s* 2*p*				**5** B boro 2 1	**6** C carbono 2 2	**7** N nitrógeno 2 3	**8** O oxígeno 2 4	**9** F flúor 2 5	**10** Ne neón 2 6
3 M (8) 3*s* 3*p*					**14** Si silicio 2 2	**15** P fósforo 2 3	**16** S azufre 2 4	**17** Cl cloro 2 5	**18** Ar argón 2 6
4 N (18) 4*s* 3*d* 4*p*	**28** Ni níquel 2 8	**29** Cu cobre 1 10	**30** Zn zinc 2 10	**31** Ga galio 2 10 1	**32** Ge germanio 2 10 2	**33** As arsénico 2 10 3	**34** Se selenio 2 10 4	**35** Br bromo 2 10 5	**36** Kr criptón 2 10 6
5 O (18) 5*s* 4*d* 5*p*	**46** Pd paladio 0 10	**47** Ag plata 1 10	**48** Cd cadmio 2 10	**49** In indio 2 10 1	**50** Sn estaño 2 10 2	**51** Sb antimonio 2 10 3	**52** Te telurio 2 10 4	**53** I yodo 2 10 5	**54** Xe xenón 2 10 6
6 P 6*s* 5*d* (32) 4*f* 5*d* 6*p*	**78** Pt platino 1 14 9	**79** Au oro 1 14 10	**80** Hg mercurio 2 14 10	**81** Tl talio 2 14 10 1	**82** Pb plomo 2 14 10 2	**83** Bi bismuto 2 14 10 3	**84** Po polonio 2 14 10 4	**85** At astato 2 14 10 5	**86** Rn radón 2 14 10 6

†Actínidos

7 Q 7*s* 6*d* 5*f*	**90** Th torio 2 2 0	**91** Pa protactinio 2 1 2	**92** U uranio 2 1 3	**93** Np neptunio 2 1 4	**94** Pu plutonio 2 0 6	**95** Am americio 2 0 7	**96** Cm curio 2 1 7
7 Q 7*s* 6*d* 5*f*	**97** Bk berkelio 2 0 9	**98** Cf californio 2 0 10	**99** Es einstenio 2 0 11	**100** Fm fermio 2 0 12	**101** Md mendelevio 2 0 13	**102** No nobelio 2 0 14	**103** Lr(Lw) laurencio 2 1 14

el lantano, por lo que ocupan el mismo lugar que éste en la tabla periódica. En el siguiente y último periodo (capa Q) se repite el mismo esquema del periodo anterior, pero sólo se conocen 17 de sus 32 posibles elementos. El llenado de la subcapa $5f$ produce los actínidos (del ${}_{90}$Th hasta el ${}_{103}$Lw), cuyas propiedades químicas son análogas a la del ${}_{89}$Ac, pues todos ellos poseen la configuración externa $(7s)^2$; ocupan, por lo tanto, la misma casilla que el Ac en la tabla periódica. Sólo los actínidos más ligeros (${}_{90}$Th, ${}_{91}$Pa y ${}_{92}$U) existen en forma natural; el resto de ellos, que constituyen los llamados elementos transuránicos (${}_{93}$Np, ${}_{94}$Pu, ${}_{95}$Am, ${}_{96}$Cm, ${}_{97}$Bk, ${}_{98}$Cf, ${}_{99}$Es, ${}_{100}$Fm, ${}_{101}$Md, ${}_{102}$No, ${}_{103}$Lw), han sido producidos por medios artificiales. Vemos que se conocen actualmente todos los elementos hasta el 103 inclusive, sin ningún boquete.[5]

La energía de amarre de un electrón en la capa externa incompleta de un átomo es varias veces menor que la de un electrón en una capa interna o llena. Por ejemplo, la energía de ionización de un metal alcalino (que posee sólo un electrón externo) es típicamente de 5 eV, mientras que la de un gas inerte (cuyas capas son todas cerradas) se eleva a 20 eV. Estos electrones externos son los llamados de valencia, pues son los que determinan las propiedades químicas del elemento y muchas de sus propiedades físicas, como el espectro óptico.[6] Esto significa que conforme avanzamos de izquierda a derecha en la tabla periódica, es decir, conforme se van llenando las capas, hay una evolución gradual de las propiedades químicas y físicas de los elementos, y van apareciendo las periodicidades descubiertas por Mendeleyev. Analizaremos someramente a continuación estas propiedades, refiriendo al lector interesado a textos especializados para una descripción y un análisis más profundos.

A la izquierda de la tabla, esencialmente en las columnas Ia-IIIa, van los metales (es decir, elementos que forman bases)[7] más electropositivos, pues contienen en su capa externa de uno a tres electrones que pueden ceder fácilmente en una unión electrovalente, convirtiéndose en iones (cationes) con configuración de gas noble. Por ejemplo, los elementos de la columna Ia (sin incluir al H en ellos, pues su lugar está mal definido), que son los llamados metales alcalinos (Li, Na, K, ..., usados en los experimentos de Stern-Gerlach precisamente por poseer un solo electrón externo y tener estado base ${}^2S_{1/2}$), son todos monovalentes (valencia positiva iónica) e incluyen al Fr, el metal más electropositivo de la tabla. Los elementos del grupo IIa, es decir, los metales alcalinotérreos, son todos bivalentes, etc. En el extremo opuesto de la tabla, especialmente en la parte superior, están los no metales (elementos que forman

[5] Desde 1997 se ha fijado un nombre para los elementos 104 a 109, todos ellos artificiales, y de los cuales apenas han sido producidos unos cuantos átomos en los laboratorios de investigación. Ellos son: Rutherfordio (Rf, 104), Dubnio (Db, 105), Seaborgio (Sg, 106), Bohrio (Bh, 107), Hassio (Hs, 108) y Meitnerio (Mt, 109). El último es un homenaje a la labor de Lise Meitner, cuyo importante trabajo fue poco reconocido durante su vida.

[6] Las transiciones de átomos excitados a estados que corresponden a orbitales internos son muy energéticas, por lo que se producen con emisión de rayos x, no de radiación óptica. Es obvio que el espectro óptico de un elemento depende de las ligaduras químicas con que participa en un compuesto, pues tanto aquél como éstas quedan determinados por los mismos electrones de valencia. Sin embargo, el espectro de emisión de rayos x es característico del elemento e independiente de las moléculas que forma, pues está determinado por los estados internos, que no participan en los enlaces químicos.

[7] Los metales se distinguen por poseer conductividades término y eléctrica muy altas. Estas propiedades se deben al gran número de electrones libres que poseen, es decir, de electrones que pueden moverse "libremente" en la malla cristalina.

ácidos); a sus átomos les faltan uno o varios electrones para cerrar su capa externa, por lo que participan con valencia negativa iónica, es decir, forman fácilmente iones negativos (aniones) por adquisición de uno o más electrones suplementarios. Estas propiedades son muy acentuadas en los elementos de la columna VIIb, que son los halógenos (F, Cl, Br, I, At), los cuales, por faltarles un solo electrón para completar su capa externa, forman fácilmente compuestos iónicos con los metales alcalinos, conocidos como sales (LiF, NaCl, KCl, etc.). Entre los halógenos se cuenta el F, que es el elemento más electronegativo de la tabla.[8] Vemos que de las columnas Ia a la VIIb hay una transición gradual desde los elementos más metálicos hasta los menos metálicos.

Los elementos de la región media de la tabla presentan propiedades intermedias. En particular, en los primeros periodos (2, 3) se encuentran elementos como el C y el Si (que pertenecen al grupo IVb), que poseen cuatro electrones en su capa externa (valencia 4) y que ni ceden ni aceptan electrones, es decir, forman compuestos covalentes, pero no iónicos.[9] Por otra parte, los periodos largos (4, 5, 6) contienen en la región intermedia precisamente los metales de transición, que incluyen las series del Fe (del Sc al Zn), del Pd (del Y al Cd) y del Pt (del Hf al Tl) (la clasificación no es rigurosa y varía un poco dependiendo del autor). Los metales de transición difieren de los electropositivos en varias propiedades, como la multiplicidad de valencias, la formación de uniones covalentes, etc. Los metales de los grupos Ib-IIIb son monovalentes, divalentes y trivalentes debido a que poseen de uno a tres electrones demás respecto a un *pseudogas raro* (es decir, una configuración que corresponde a gas raro + una subcapa *d* completa). Sin embargo, los metales del grupo Ib (Cu, Ag y Au, que forman parte de los llamados metales nobles) pueden utilizar electrones de la subcapa *d* para formar compuestos, lo que los hace divalentes y trivalentes, además de monovalentes. Entre los elementos de los grupos IVb y Vb se encuentran los semimetales o semiconductores, que poseen propiedades de transición entre una clase y otra.

Una clase aparte forman los gases raros, todos ellos miembros del grupo 0 (que se coloca indistintamente al principio o al final de la tabla). Estos gases, también llamados nobles o inertes, son muy inertes químicamente, pues todas sus capas son cerradas. Su molécula es monoatómica con estado base $^1S_0$ y su primer compuesto pudo ser producido hasta muy recientemente (Bartlett, 1962). Para terminar, debemos recordar los metales de transición *interna,* los lantánidos y actínidos, que, como hemos visto, son químicamente equivalentes al La y al Ac respectivamente, pues se producen por el llenado de una capa cercana al núcleo, mientras la capa externa (también incompleta) permanece igual en esencia. En algunas ocasiones se incluye al $_{90}$Th, al $_{91}$Pa y al $_{92}$U entre los elementos de los grupos IVa, Va y VIa, respectivamente, con base en sus propiedades químicas (además de incluirlos entre los actínidos, por lo que pasan a ocupar en estos casos dos lugares en la tabla).

Finalmente, es conveniente señalar que existen otras formas de la tabla periódica. Entre las alternativas más conocidas está la sugerida por Thomsen (1895) y Bohr (1922), que es un agrupamiento basado en la estructura electrónica; se trata de un

[8] El concepto de electronegatividad, introducido por L. Pauling, se refiere a la capacidad que tiene un átomo de una molécula de atraer electrones.

[9] En el capítulo 19 se estudian la valencia y los enlaces covalentes con más detenimiento.

rearreglo geométrico del cuadro 18.2 más o menos fácil de entender y natural desde el punto de vista del estudio anterior.[10]

18.2. El átomo de helio

El estudio teórico del átomo de He —el elemento más simple después del H— es de gran importancia, pues, siendo la teoría de Bohr incapaz de manejarlo, representa una prueba crucial para la teoría de Schrödinger. Por ello el átomo de He ha sido estudiado detalladamente y, aunque sólo puede determinarse con métodos aproximados, se cuenta en la actualidad con soluciones de gran precisión. La notable coincidencia entre los resultados teóricos y los experimentales confirma sin lugar a dudas la validez de la descripción teórica. Más en concreto, confirma que la interacción electromagnética es la única que desempeña un papel relevante en la estructura atómica y molecular.

El átomo de He es un sistema de tres cuerpos. El movimiento de su centro de masa (CM) es irrelevante para nuestro análisis, por lo que lo eliminaremos de la descripción, procediendo como sigue para el problema general de n electrones. Si $\mathbf{r}_{ei}$ es la posición del electrón i ($i = 1, 2, \ldots, n$) de masa m_e y $\mathbf{r}_0$ es la posición del núcleo de masa M, la coordenada del centro de masa está dada por

$$\mathbf{R} = \frac{M\mathbf{r}_0 + m_e \sum_i^n \mathbf{r}_{ei}}{M + nm_e}.$$

Introducimos además las coordenadas relativas $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{ei} - \mathbf{r}_0$ y reescribimos la ecuación de Schrödinger para el sistema de $n + 1$ partículas en términos de ellas, con la hipótesis de que el potencial depende sólo de las coordenadas relativas. La ecuación resultante contiene el movimiento del CM en forma separable y se le puede eliminar como se hizo, por ejemplo, en la sección 13.1 en relación con el problema del H. El resultado de esta separación da la siguiente ecuación de Schrödinger para el movimiento relativo de n cuerpos, de masa reducida $m = 1/\sum m_i^{-1}$ (incluyendo aquí el núcleo, véase el problema 18.2),

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2\psi - \frac{\hbar^2}{M}\sum_{i>j}^{n}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} + \frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_j} + \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j}\right)\psi + V\psi = E\psi. \qquad (18.1)$$

Esta ecuación nos muestra que el movimiento del núcleo produce dos efectos diferentes. El primero consiste en la sustitución de la masa del electrón por su masa reducida y, aunque ésta depende del isótopo en cuestión, es la misma para todos los niveles de energía. El segundo efecto existe sólo si $n > 1$ (por lo que se presenta en el He, pero no en el H) y genera una corrección a la energía que, a primer orden de la teoría de perturbaciones, es (véase la ecuación (14.13)):

$$\delta E = \frac{1}{M}\sum_{i>j} \langle p_{x_i}p_{x_j} + p_{y_i}p_{y_j} + p_{z_i}p_{z_j}\rangle \qquad (18.2)$$

[10] Una presentación detallada e introductoria de los temas aquí tratados, pero con enfoque químico, puede verse en el libro *Estructura atómica del enfoque quimico,* de D. Cruz-barritz, J. A. Chamizo y A. Garritz (Fondo Educativo Interamericano, México, 1986).

y depende, por lo tanto, del estado en consideración. Por ejemplo, en el caso del átomo de He esta corrección afecta sustancialmente sólo los estados p y, además, depende de la simetría de la función de onda orbital, es decir, del espín total. En otras palabras, se trata de una pequeña corrección adicional debida a la interacción entre los electrones, que se manifiesta esencialmente como un efecto de intercambio (D. S. Hughes y C. Eckart, 1930). Sin embargo, por el hecho de representar una perturbación pequeña (de orden m/M), lo omitiremos en lo sucesivo, tomando en cuenta sólo la corrección a la masa.

En la aproximación recién explicada el hamiltoniano del átomo con dos electrones y Z arbitraria (que llamaremos helioide), despreciando correcciones relativistas, de espín-órbita, etc., es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \tag{18.3}$$

Los eigenvalores y las eigenfunciones de este hamiltoniano se determinan mediante métodos de aproximación. Los resultados más precisos se obtienen con el método variacional (G. W. Kellner, 1927; E. A. Hylleraas, 1928, etc.), pero, como veremos a continuación, aun una aproximación cruda perturbativa produce resultados aceptables. Sin embargo, antes de iniciar los cálculos detallados trataremos de determinar la estructura cualitativa del espectro del He. Para ello despreciamos en la ecuación (18.3) el potencial repulsivo de interacción entre los dos electrones, transformando con ello el hamiltoniano en la suma de dos hamiltonianos hidrogenoides. En esta aproximación de orden cero, la energía del sistema es la suma de las energías de dos electrones hidrogenoides, que consideraremos en los estados (n_1, l_1, m_1) y (n_2, l_2, m_2) (por el momento ignoramos el espín electrónico):

$$E^{(0)} = E_{n1} + E_{n2} = -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \left(\frac{Z^2}{n_1^2} + \frac{Z^2}{n_2^2}\right), \quad \alpha^2 mc^2 = \frac{e^2}{a_0}. \tag{18.4}$$

En particular, para la energía del estado base esta aproximación da

$$E = 2E_1 = -\tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \cdot 2Z^2,$$

que para el He, con $Z = 2$, da $-108.8\,\text{eV}$, o sea ocho veces la energía del estado base del H, lo que muestra que el estado base del He yace muy profundo (esto no cambiará cualitativamente con las correcciones posteriores). El primer estado excitado se obtiene con $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ y da

$$E' = E_1 + E_2 = -\tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \cdot \tfrac{5}{4}Z^2 = -68.0\,\text{eV para } Z = 2.$$

Por otro lado, la energía de un estado excitado con $n_1 = n_2 = 2$ es

$$E'' = 2E_2 = -\tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \cdot \tfrac{1}{2}Z^2 = -27.2\,\text{eV para } Z = 2.$$

La energía de ionización del He se obtiene como la diferencia de la energía del ion He^+ (el electrón libre se considera en reposo) y la energía del estado base del He, es decir,

$$I = E_1 - 2E_1 = -E_1 = \tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2 Z^2 = 54.4\,\text{eV para } Z = 2. \tag{18.5}$$

Estos resultados se muestran en la figura 18.1(a). Si a un átomo en su estado base le suministramos la energía de ionización, uno de sus electrones se desprende, es decir, el átomo se ioniza; el electrón liberado puede poseer cualquier energía, por lo que el nuevo sistema (ion + electrón emitido) se encuentra en el continuo. Si, como es usual, el origen de la energía lo fijamos precisamente en el umbral del continuo, o sea, a 54.4 eV por encima de la energía del estado base (como se hace en la figura 18.1(b)), descubrimos un nuevo e interesante fenómeno: los átomos con dos electrones externos (y, en particular, el helioide) tienen estados excitados como el $(2s)^2$ que caen en el continuo (energías positivas). Por esta razón, los estados excitados de interés se reducen a los que poseen un electrón $1s$ y el otro en el orbital nl ($n \neq 1$) y que tienen como límite asintótico el continuo.

El hecho de que el resto de estados excitados caiga en el continuo produce efectos característicos, como el *efecto Auger* o de *autoionización* (P. Auger, 1925), que consiste en que una vez excitado uno de estos estados (por ejemplo, por absorción de radiación) el sistema puede decaer sin emisión de radiación en un ion He^+ y un electrón emitido. En lo sucesivo, habremos de limitar el estudio del espectro del He a los estados discretos, por lo que consideraremos que uno de los electrones se encuentra en el estado $1s$. Puesto que el otro electrón se encuentra en alguno de los estados $|nlm\rangle$, podemos usar sus números cuánticos para caracterizar el estado del átomo, por lo que escribiremos la energía en la forma E_{nl}; está claro que esta energía deberá depender, además, del espín electrónico total (0 o 1) del sistema. Con esta notación la ecuación (18.4) se transforma en

$$E_{nl} \simeq -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \left(Z^2 + \frac{Z^2}{n^2} \right). \tag{18.6}$$

Es posible mejorar esta expresión (al menos para valores grandes de n y l) sin necesidad de profundizar más en el cálculo, mediante las siguientes consideraciones. Si n y l son lo suficientemente grandes, el orbital nl está concentrado en regiones bastante más apartadas del núcleo que las del orbital interno $1s$. Por lo tanto, mientras que sobre el electrón interno es efectiva toda la carga nuclear Z, sobre el externo sólo opera la carga $Z - 1$. En consecuencia, en vez de (18.6) escribimos

$$E_{nl} \simeq -\frac{1}{2}\alpha^2 mc^2 \left(Z^2 + \frac{(Z-1)^2}{n^2} \right). \tag{18.7}$$

Este fenómeno es conocido como *efecto de blindaje* (del núcleo por los electrones); su ulterior justificación teórica reside en el hecho de que un cálculo variacional confirma su existencia, como veremos más adelante.

18.2.1. Solución perturbativa

Para calcular mejor el espectro del He, utilizaremos primero un método perturbativo. La selección del hamiltoniano no perturbado no es trivial y depende en buena medida del propósito del cálculo. Interesados por el momento en el estado base, y más en la sencillez del cálculo que en su precisión, la selección obvia es considerar al potencial entre electrones como la perturbación, como se hizo antes; el estado de mínima energía corresponde entonces a la configuración $(1s)^2$, y la función orbital es $\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)$. Para que la función de onda total sea antisimétrica debemos tomar

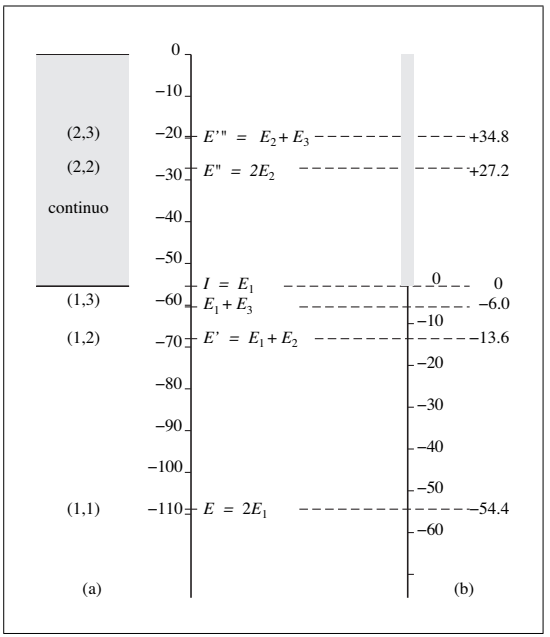

Figura 18.1. *Espectro de un átomo helioide, en donde se desprecia la repulsión coulombiana entre electrones. En* (a) *la escala de energía corresponde al caso en que la energía del estado infinitamente excitado (n_1, $n_2 \to \infty$) es nula; en* (b) *el cero de la energía se hace corresponder con el umbral del continuo. En esta segunda escala (en la cual la energía del estado base es igual a $-I$) si el átomo se encuentra en un estado de energía positiva, puede ionizarse.*

el factor espinorial como antisimétrico; en consecuencia, el sistema se encuentra en el estado $S = 0$ (espines antiparalelos). La corrección a primer orden a la energía del estado base resulta

$$\delta E_{10}^{(1)} = \int d^3r_1\, d^3r_2 \Psi_{10}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Psi_{10}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \tag{18.8}$$

en donde

$$\Psi_{10}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\chi_0, \tag{18.9a}$$

donde χ_0 es la función de onda espinorial, que con notación obvia escribimos en la forma:

$$\chi_0 = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)\right]. \tag{18.9b}$$

Como la interacción no contiene operadores de espín y $|\chi_0|^2 = 1$, la corrección a la energía se reduce a

$$\delta E_{10}^{(1)} = e^2 \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2\, d^3r_1\, d^3r_2. \tag{18.10}$$

Si aquí introducimos las funciones del estado base hidrogenoide, ecuación (14.99), y reordenamos, la expresión se transforma en

$$\delta E_{10}^{(1)} = \frac{e^2 Z^6}{\pi^2 a_0^6} \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0}\, dr_1 \int_0^\infty r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0}\, dr_2 \times \int_{\Omega_1} d\Omega_1 \int_{\Omega_2} d\Omega_2 \frac{1}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta)^{1/2}}, \tag{18.11}$$

en donde θ representa el ángulo entre los vectores $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$. Orientando el eje Oz en la dirección de $\mathbf{r}_1$, se tiene que (con $x = \cos\theta$)

$$\int d\Omega_1 \int \frac{d\Omega_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = 4\pi \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{1} \frac{dx}{(r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x)^{1/2}} = \frac{4\pi^2}{r_1 r_2}(r_1 + r_2 - |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|).$$

Al sustituir, queda

$$\delta E_{10}^{(1)} = \frac{8e^2 Z^6}{a_0^6} \int_0^{\infty} r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \times \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_1/a_0}\, dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} r_2 e^{-2Zr_2/a_0} dr_2 \right] dr_1. \tag{18.12}$$

Este resultado puede obtenerse directamente, recordando que el potencial electrostático fuera de una distribución isotrópica de carga es el que produciría una carga puntual en el centro de la distribución, mientras que dentro de la distribución es constante e igual al de la superficie. Al realizar las integrales radiales, se obtiene

$$\delta E_{10}^{(1)} = \tfrac{5}{4} Z \cdot \tfrac{1}{2} \alpha^2 mc^2,$$

con lo que la energía del estado base resulta a primer orden:

$$E_{10}^{(1)} = -\tfrac{1}{2}\alpha^2 mc^2 (2Z^2 - \tfrac{5}{4} Z). \tag{18.13}$$

En términos numéricos, para el átomo de He (Z = 2), se obtiene

$$E_{10}^{(1)} = -74.8\,\text{eV}, \tag{18.14}$$

que difiere del valor experimental $E_{10}^{\text{exp}} = -78.97\,\text{eV}$ en 5-6 %. El resultado es estimulante, pues aunque el cálculo ha sido muy burdo, y la coincidencia es satisfactoria. Sin embargo, para estar en condiciones de decidir sobre la calidad de la teoría se hace necesario mejorar la estimación. (En general, un cálculo perturbativo a orden superior es sumamente engorroso, por lo que se tiende a recurrir preferentemente al empleo de métodos variacionales.)

Para estimar las correcciones a la energía de los estados excitados, tenemos que construir primero las funciones de onda a orden cero. Como un electrón se encuentra en el estado $1s$ y el otro en el nl con $n \neq 1$, la función de onda orbital debe ser la combinación simétrica de ψ_{100} y ψ_{nlm} si $S = 0$ y la antisimétrica si $S = 1$, en donde S representa el espín total de los dos electrones orbitales. Por lo tanto, escribimos

$$\Psi_{nl}^{\pm} = \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi_S, \tag{18.15}$$

en donde

$$\psi_{\pm} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)] \tag{18.16}$$

(el signo + corresponde a $S = 0$ y el − a $S = 1$). De aquí (e incluso desde (18.9)) vemos que la función de onda del helio corresponde en cada caso a un estado entrelazado, con todas las implicaciones que de ello se derivan.[11] Además, estos estados quedan descritos como ondas en un espacio de configuración de seis dimensiones, lo que dificulta, e incluso impide, dar un carácter físico a esta onda y

[11] Véanse por ejemplo las discusiones al respecto en la sección 15.5 y en el problema ilustrativo 15.5.

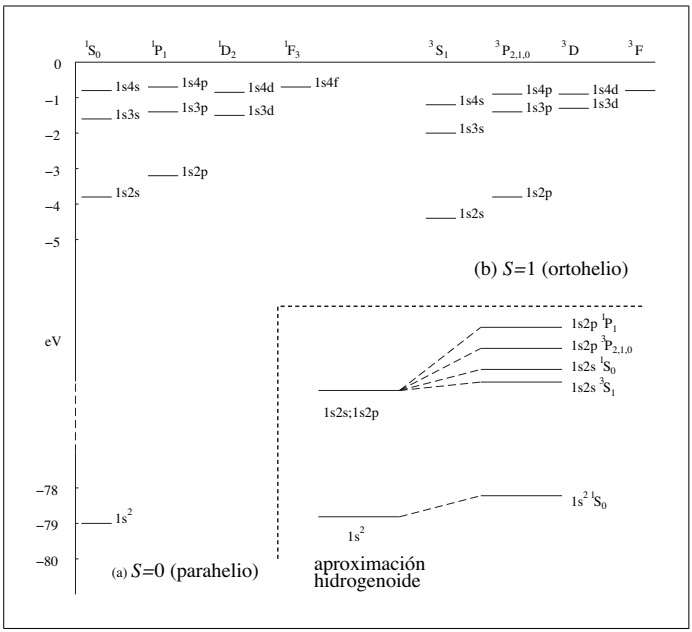

Figura 18.2. *Niveles de energía del He. Se muestran esquemáticamente los espectros del parahelio* (a) *y del ortohelio* (b)*, indicando tanto las configuraciones electrónicas como el estado atómico. En el inserto se muestra cómo se separan los niveles hidrogenoides debido al intercambio. A causa del acoplamiento espín-orbita y otras correcciones, niveles como* $^3P_{2,1,0}$ *no son realmente degenerados.*

obliga a interpretar los electrones como localizados en $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$. Estos argumentos se esgrimieron desde la etapa inicial de construcción de la teoría cuántica en contra de la proposición de Schrödinger de interpretar que ψ representaba a electrones extendidos, es decir, como si fuera una onda física. Es obvio que interpretada ψ como amplitud de probabilidad no hay dificultad de principio en la dimensionalidad del espacio requerido, aunque subsisten las peculiaridades asociadas al entrelazamiento.

Según las ecuaciones (16.35) y (16.38), la corrección a la energía a primer orden es

$$\delta E_{nl}^{(1)} = J_{nl} \pm K_{nl}, \tag{18.17a}$$

en donde J_{nl} y K_{nl} están dados por las siguientes integrales:

$$J_{nl} = e^2 \int |\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 \, d^3r_1 \, d^3r_2 \tag{18.17b}$$

$$K_{nl} = e^2 \int \psi^*_{100}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{nlm}(r_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_{100}(r_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \, d^3r_1 \, d^3r_2. \tag{18.17c}$$

Ambas integrales pueden calcularse en forma cerrada (el cálculo es laborioso y no lo haremos aquí) y resultan positivas (esto es obvio en el caso de J). De acuerdo con la ecuación (18.17a), la corrección a la energía (negativa) de los estados excitados del He será mayor para el singulete ($S = 0$) que para el triplete ($S = 1$), por lo que aparecen dos espectros diferentes, según el valor del espín total, como se muestra en la figura 18.2. Los estados con $S = 0$ corresponden al llamado *parahelio,* mientras que los estados con $S = 1$ pertenecen al llamado *ortohelio*. Es fácil convencerse de que el elemento de matriz de la transición dipolar entre ortohelio y parahelio es

nulo,[12] por lo que no se realizan transiciones entre estos estados.[13] En particular, el estado ${}^3S_1$ [$= (1s)(2s)$], que es el estado base del ortohelio, resulta metaestable,[14] pese a ser mucho más energético que el estado base ${}^1S_0$ [$= (1s)^2$] del parahelio. Como se ve en la figura 18.2, los estados del ortohelio yacen abajo de los correspondientes estados del parahelio. Es éste un ejemplo particular de una de las reglas de Hund mencionadas previamente, la que establece que, en condiciones equivalentes, los estados de mayor espín tienen la energía menor. En el presente caso, podemos entender este resultado de la siguiente manera. En el triplete (ortohelio) los espines electrónicos paralelos tienden a repelerse, por lo que la distancia media entre los electrones será mayor que en el parahelio; esto reduce la repulsión electrostática entre ellos y baja la energía del ortohelio respecto de los correspondientes estados del parahelio. Por otra parte, aquí tenemos un ejemplo concreto de un sistema cuyo estado base (el $1s2s$ del ortohelio, metaestable) posee nodos (la superficie $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ es superficie nodal), posibilidad que se reconoció en la sección 16.3.

Está claro que la existencia del ortohelio y del parahelio es otra manifestación de los efectos de intercambio, es decir, de cómo las interacciones *puramente* electrostáticas dan lugar a efectos que se pueden describir en términos del espín, debido a que la distribución espacial de las partículas está condicionada por el acoplamiento de los espines.

Es posible dar un sentido físico más concreto a los efectos de intercambio. En particular, debemos esperar que, debido a la interacción entre los electrones, no sea legítimo considerar que cada uno mantiene su estado indefinidamente, sino que, por lo contrario, dicha interacción les haga intercambiar energía periódicamente (cuando sus energías son comparables), y, por lo tanto, intercambiar sus papeles. Para estudiar esta posibilidad con más detalle, tomamos como solución orbital general de la ecuación de Schrödinger del átomo de He a primer orden de la teoría de perturbaciones, la función

$$\Psi(t) = a_+\psi_+(t) + a_-\psi_-(t),$$

donde

$$\psi_\pm(t) = \psi_\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)e^{-i\omega_\pm t}.$$

Como energías $\hbar\omega_\pm$ tomamos las dadas por la teoría de perturbaciones a primer orden:

$$\omega_\pm \equiv \omega \pm \delta\omega \equiv \frac{E_{nl}^{(0)} + J_{nl} \pm K_{nl}}{\hbar}.$$

Propongamos ahora que en $t = 0$, el electrón 1 se encuentra en el estado $1s$ y el 2, en el estado nl, por lo que debemos tomar $a_+ = a_- = 1/\sqrt{2}$. Al introducir estos valores y usar las expresiones explícitas (18.16) para las funciones de onda ψ_+ y ψ_-, después de realizar algunas transformaciones elementales obtenemos que

$$\Psi(t) = e^{-i\omega t}\left[\psi_{10}(1)\psi_{nl}(2)\cos\delta\omega t - i\psi_{10}(2)\psi_{nl}(1)\,\mathrm{sen}\,\delta\omega t\right]. \tag{18.18}$$

[12] No sólo el elemento de matriz orbital $\langle \mathrm{orto}|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|\mathrm{para}\rangle$ se anula (véase el problema 18.4), sino que la suma sobre índices espinoriales elimina este elemento de matriz, pues las funciones de onda χ_0 y χ_1 son ortogonales.

[13] Más en general, es posible mostrar que la transición $l = 0 \to l = 0$ está estrictamente prohibida a todo orden de los momentos multipolares. Debido a esto, el estado $1s2s$ del parahelio o el $2s$ del H son metaestables (*cf.* siguiente nota).

[14] Se les llama *metaestables* a los estados excitados (atómicos, moleculares, etc.) que no decaen (en alguna aproximación) debido a las reglas de selección.

Esta expresión nos muestra que en el tiempo t_1 dado por

$$t_1 = \frac{\pi}{2\delta\omega} = \frac{\pi\hbar}{2K_{nl}}, \tag{18.19}$$

el electrón 1 se encontrará en el estado ψ_{nl}, mientras que el electrón 2 lo hará en el estado ψ_{10}, es decir, habrán intercambiado sus papeles. Por lo tanto, podemos interpretar a t_1 como un tiempo de intercambio determinado, precisamente, por K_{nl}; conforme más grande es esta integral (es decir, conforme mayor es el traslapo entre las funciones ψ_{10} y ψ_{nl}), los electrones intercambian más frecuentemente su papel. Cuando, por lo contrario, el traslapo es nulo ($K_{nl} = 0$), cada electrón permanece en su estado, sin intercambiarse energía ($t_1 = \infty$); se trata en este caso de dos sistemas esencialmente independientes. Intuitivamente se percibe que si un electrón se encuentra en un estado altamente excitado y, por lo tanto, muy alejado del núcleo y del electrón interno $1s$, la interacción entre los electrones es tan pequeña que no puede esperarse ningún efecto apreciable de uno en el otro, y menos aún el intercambio de sus energías, que son muy dispares.

Para obtener una idea más cuantitativa de este fenómeno de intercambio, es útil hacer el siguiente cálculo. Si tomamos $n = 2$ y $l = 0$, resulta, procediendo como se hizo para evaluar la integral en la expresión (18.11), que

$$K_{20} \simeq \left(\frac{4}{27}\right)^2 \frac{Ze^2}{a_0};$$

al sustituir, se obtiene ($\alpha = e^2/\hbar c$ es la constante de estructura fina y se hizo $Z = 2$):

$$t_1 \simeq \left(\frac{3}{2}\right)^6 \frac{\pi a_0}{\alpha c} \sim 10^{-15}\text{seg}.$$

Puesto que αc es del orden de la velocidad orbital del electrón y πa_0 es del orden de la longitud de la órbita, vemos que t_1 es del orden del periodo de rotación electrónico; esto indica que el traslapo relativamente grande entre las funciones ψ_{10} y ψ_{20} hace que los electrones intercambien sus papeles casi cada revolución. Sin embargo, si tomamos $n = 10$, $l = 0$, encontraremos que t_1 se extiende por años; en este caso cada electrón individual mantiene su propio estado sin interferir con el otro y la función orbital se reduce esencialmente al producto $\psi_{10}(1)\psi_{nl}(2)$ ($n \gg 1$).

18.2.2. Solución variacional

Para mostrar las potencialidades del método variacional en el estudio de sistemas atómicos, lo aplicaremos al caso del átomo helioide en su estado base. Como función de prueba en cálculos simples se acostumbra usar las expresiones (18.9a) y (17.7), pero dejando libre el coeficiente en los exponenciales, que se trata como parámetro variacional; es decir, se propone que

$$\psi_{10} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{A}{a_0}\right)^3 \exp\left[-\frac{A}{a_0}(r_1 + r_2)\right] \tag{18.20}$$

(omitimos el factor espinorial). Esta selección equivale a *no* fijar de antemano el valor de Z o, lo que es equivalente, a sustituir el valor $Z = 2$ por otro valor Z^* que

corresponde a la carga nuclear parcialmente blindada que actúa en promedio sobre los electrones y que se determina variacionalmente. En la escritura de la ecuación (18.7) usamos esta idea, tomando $Z^* = Z$ para el electrón interno y $Z^* = Z - 1$ para el exterior. Si, como estamos proponiendo con la selección (18.20) de la función de prueba, el valor de Z^* debe ser común a ambos electrones, podemos anticipar que tendrá un valor cercano a $(Z + Z - 1)/2 = Z - 1/2$.

El valor esperado del hamiltoniano (18.3) calculado con la función de prueba (18.20) es

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{e^2}{a_0} \left[A^2 - (2Z - 5/8)A \right] = -\alpha^2 mc^2 A(2Z - 5/8 - A). \tag{18.21}$$

Al minimizar esta expresión respecto del parámetro A, resulta que debemos tomar $A = Z - 5/16$, lo que da

$$E_{10} \leq \text{mín} \langle \hat{H} \rangle = -\alpha^2 mc^2 \left(Z - \tfrac{5}{16} \right)^2, \tag{18.22}$$

es decir, la carga nuclear efectiva resulta $Z^* = Z - 5/16$, confirmando nuestra previsión. Al sustituir en esta ecuación el valor $Z = 2$ se obtiene $E_{10} < -77.4\,\text{eV}$, que se encuentra dentro del 2 % de error respecto del resultado experimental ($-78.97\,\text{eV}$).

Lo que se mide en el laboratorio no es la energía E_{10}, sino el potencial de ionización, que, como hemos visto, está dado por $I = E_0 - E_{10}$, en donde E_0 representa la energía del ion hidrogenoide. Además, se acostumbra expresar los resultados en unidades atómicas (ua), en las que $e^2/a_0 = \alpha^2 mc^2 = 1$ (es decir, $e = m = \hbar = 1$ y $c = 1/\alpha \approx 137$). Con esta convención, obtenemos que la energía es

$$E_{10} = -\left(Z - \tfrac{5}{16} \right)^2 = -2.85\,\text{ua} \quad \text{para } Z = 2,$$

mientras que el potencial de ionización queda

$$I = \left(Z - \tfrac{5}{16} \right)^2 - \tfrac{1}{2} Z^2 = \tfrac{1}{2} \left(Z^2 - \tfrac{5}{4} Z + \tfrac{25}{128} \right) = 0.85\ \text{ua} \quad \text{para } Z = 2;$$

el valor experimental de I es 0.9037 ua. Cálculos variacionales con varias decenas de parámetros conducen a resultados que difieren del experimental en menos de 10^{-6} ua. Hylleraas y colaboradores, entre otros, han aplicado el método variacional al estudio de los iones Li^+, Be^{++}, ..., $O^{(6+)}$ con excelentes resultados. Por ejemplo, para el potencial de ionización de algunos de estos iones se obtienen los valores que se muestran en el cuadro 18.3 ("muchos parámetros" se refiere a cálculos hasta con 50 parámetros).

Respecto a los métodos de Hartree y de Hartree-Fock podemos señalar que en un principio fueron usados precisamente para investigar el estado base del He. Con el método de Hartree, una función de onda producto de dos orbitales da $E_{10} = -2.862$ ua, mientras que la introducción del principio de Pauli reduce este valor hasta $E_{10} = -2.876$ ua, que discrepa del experimental (-2.901 ua) por menos del 1 %. La ventaja fundamental del método de Hartree aplicado a átomos helioides es que proporciona las funciones de onda más precisas que tienen la forma de un producto de dos orbitales, aunque el método variacional es superior para la determinación del potencial de ionización.

CUADRO 18.3. *Energía de ionización de algunos átomos.*

Ion	Experimento	Método Variacional	
		Un parámetro	Muchos parámetros
He	0.90372	0.85	0.90369
Li^{+}	2.7799	2.72	2.77991
Be^{+++}	5.656	5.50	5.65556
C^{++++}	14.41	14.35	14.4063

*18.3. Modelo nuclear de capas

El estudio sistemático de las propiedades de los núcleos atómicos muestra que éstos poseen periodicidades que recuerdan las atómicas. Por ejemplo, la energía de amarre por nucleón tiene máximos muy acentuados cuando el número de neutrones o de protones es igual a 2, 8, 20, 28, 50, 82, etc.; esto hace que los núcleos con un número de protones o de neutrones igual a cualquiera de los *"números mágicos"* anteriores sean particularmente estables y que, en consecuencia, su abundancia relativa sea grande. Por ejemplo, usando la notación ${}_{Z}X^{A}$, en donde A es el número de masa, es decir, el número total de nucleones en el núcleo, algunos núcleos mágicos son ${}_{2}\mathrm{He}$, ${}_{8}\mathrm{O}^{16}$, ${}_{20}\mathrm{Ca}^{40}$, ${}_{82}\mathrm{Pb}$. Un ejemplo muy conocido de la particular estabilidad de estos núcleos lo proporciona el Pb, pues mientras que su isótopo Pb^{204} representa sólo el 1.4 % de todo el plomo existente, el isótopo "doblemente mágico" Pb^{208} representa más del 52 % (doblemente mágico significa que el núcleo contiene un número mágico de protones y de neutrones a la vez). Este conjunto de propiedades que se repiten periódicamente y singularizan a los núcleos mágicos (y doblemente mágicos) sugiere la posibilidad de describir el núcleo con un modelo de capas similar al atómico (Maria Goeppert Mayer, 1950; O. Haxel, J. H. D. Jensen y H. E. Suess, 1950). La idea básica es considerar que cada nucleón se mueve en el potencial central común producido por el resto de nucleones, en una versión nuclear del método de Hartree-Fock. Si éste es el caso, la selección de un potencial de corto alcance razonable para modelar el potencial efectivo del campo autoconsistente debe permitirnos derivar, tomando en cuenta el principio de exclusión, los números mágicos. Ésta sería la transcripción nuclear del proceso que nos permitió derivar los "números mágicos" atómicos 2 (He), 10 (Ne), 18 (Ar), ... usando la interacción coulombiana, la aproximación de partícula independiente y el principio de Pauli.

Como una primera aproximación a esta idea podríamos intentar modelar el potencial nuclear mediante un pozo rectangular tridimensional, el cual, como vimos en la sección 13.6, es adecuado para describir las propiedades básicas del deuterón ${}_{1}\mathrm{H}^{2}$, precisamente por tratarse de un potencial de corto alcance,[15] que es una de las propiedades esenciales del potencial nuclear. El espectro de las partículas ligadas

[15] Los potenciales de corto alcance, como se definen en el presente contexto, son los que poseen la propiedad $\lim_{r\to\infty} rV(r) = 0$ (véase la sección 20.1). En el capítulo 17 vimos que en la descripción

por este potencial se muestra en la figura 13.5 y se da en el cuadro 18.4, en la cual N_s representa el número de partículas en la subcapa ($N_s = 2(2l+1)$) y N el número total (acumulado) de partículas. Si se aceptan los lugares sugeridos en el cuadro como posibles divisiones entre capas, este modelo predeciría los números mágicos 2, 8, 20, 40, 58, ... los tres primeros de los cuales coinciden en efecto con los números mágicos empíricos, pero a partir de ellos las dos sucesiones se separan excesivamente. Un cálculo análogo con potencial de oscilador armónico isotrópico produce la secuencia de números mágicos 2, 8, 20, 40, 70, 112, ... (véase problema 18.6), que no es mejor que la anterior. La conclusión que se obtiene es que un potencial central de corto alcance no puede ofrecer una predicción correcta de todos los números mágicos nucleares, pero sí corresponde cualitativamente a la situación experimental.

CUADRO 18.4. *Espectro discreto de un pozo esférico uniforme. La energía se expresa mediante la cantidad s_{nl}, ecuación (13.96), en unidades $\hbar^2/2ma^2$.*

Subcapa	E	N_s	N	Número mágico
$1s$	9.9	2	2	
				2
$1p$	20.1	6	8	
				8
$1d$	33.2	10	18	
$2s$	39.5	2	20	
				20
$1f$	48.8	14	34	
$2p$	59.7	6	40	
				40
$1g$	67.0	18	58	
...	...	...	...	...

Para mejorar el modelo se hace necesario introducir un potencial no central. Como los cálculos anteriores muestran que para estar en condiciones de predecir correctamente los números mágicos deberemos romper parcialmente la degeneración en l, el potencial adicional deberá depender del momento orbital, lo que sugiere la introducción de un potencial espín-órbita. Como vimos en la sección 15.4, podemos considerar el acoplamiento espín-órbita como el resultado de la interacción del momento magnético intrínseco (normal + anómalo) de la partícula con el campo magnético producido por su propio movimiento orbital y escribirlo en la forma dada por la ecuación (15.56):

$$\hat{V}_{SL} = -\frac{\hbar}{4m^2c^2}\left\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right\rangle \hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{L}}. \tag{18.23}$$

Si caracterizamos los estados de los nucleones con los vectores $|jls\rangle$ ($s = 1/2$), podemos escribir el valor esperado de la expresión anterior como

$$\langle \hat{V}_{SL}\rangle = \begin{cases} V_0 l & \text{si } j = l + 1/2, \\ -V_0(l+1) & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases} \tag{18.24}$$

(véanse las ecuaciones (15.60) y (15.61)), donde

$$V_0 = -\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\left\langle \frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right\rangle. \tag{18.25}$$

Los datos experimentales muestran que el número V_0 debe tomarse positivo, de tal manera que los niveles con $j = l + 1/2$ queden abajo de los niveles con $j = l - 1/2$ (éste es el signo opuesto al del caso de los electrones atómicos). En la figura 18.3 se muestran los resultados obtenidos al asignar un valor adecuado a esta constante utilizando el siguiente potencial central fenomenológico, que es intermedio entre el rectangular y el armónico:

de las fuerzas intermoleculares, potenciales que decrecen como $1/r^6$ son considerados como "de largo alcance". El sentido del término depende, pues, y fuertemente, del contexto.

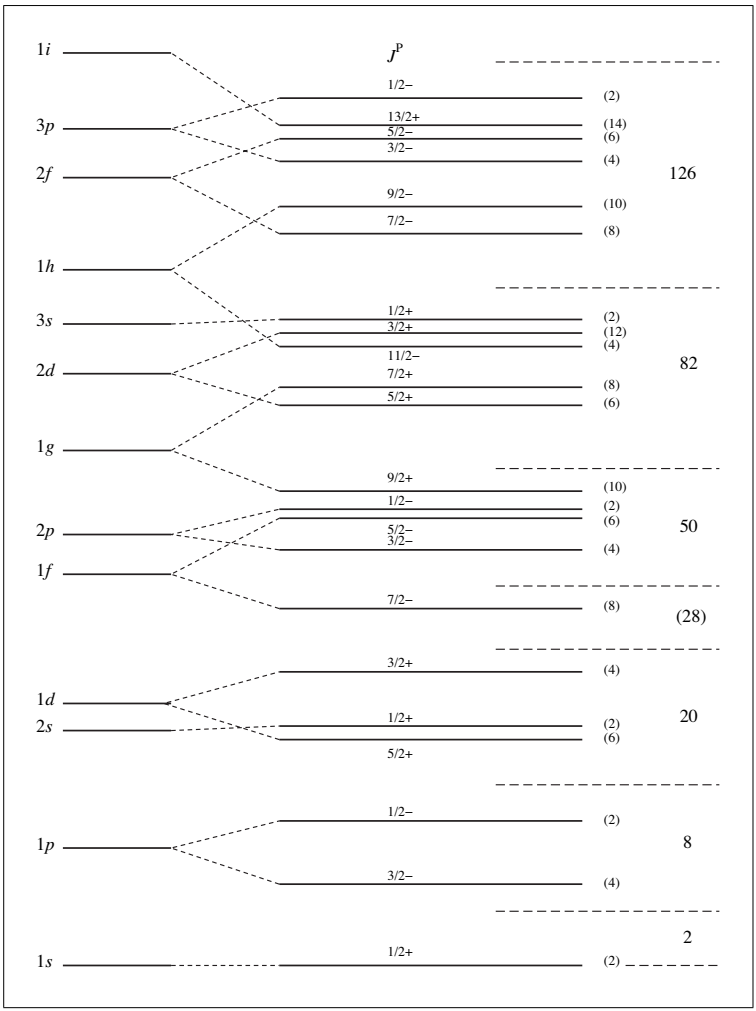

Figura 18.3. *Niveles de energía de los nucleones en un núcleo atómico según el modelo de capas. A la izquierda se muestran los valores de* (nl) *y al centro los de* J^P *(*$P =$ paridad*). Las líneas punteadas separan las capas. En la penúltima columna se muestra el número de neutrones o protones que caben en cada subcapa, y en la última los números mágicos que predice esta teoría, los cuales coinciden con los empíricamente establecidos (28 es considerado "semimágico" en ocasiones).*

$$V = \frac{V_1}{1 + e^{(r-R)/a}}. \tag{18.26}$$

En esta expresión los parámetros V_1 y a son constantes, mientras que el radio del núcleo R depende del número de masa A. A partir de la figura 18.3 vemos que la teoría predice correctamente no sólo los números mágicos, sino también el orden en que las subcapas con valores bien definidos del momento angular total J y de la paridad P deben ir apareciendo: primero los nucleones en el estado $1s_{1/2}$ ($J^P = 1/2$), que forman la primera capa, luego la segunda capa que se llena con partículas iguales en los estados $1p_{3/2}$ y $1p_{1/2}$ ($J^P = 3/2$ y $1/2$, respectivamente), etcétera.

El modelo de capas en su forma acabada permite determinar correctamente muchas propiedades de los núcleos atómicos, pese a su evidente carácter aproximado y su naturaleza enteramente fenomenológica. Sin embargo, los detalles del tema quedan fuera del contenido natural del presente texto, por lo que no lo desarrollaremos más aquí, remitiendo al lector interesado a los textos estándar de física nuclear.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 18.1. *Determine las características magnéticas del parahelio en su estado base.*

Solución. El estado base del parahelio tiene momento angular total nulo, por lo que se trata de un gas diamagnético, como se sigue del problema ilustrativo 15.1. Las propiedades diamagnéticas pueden describirse satisfactoriamente en términos de la susceptibilidad magnética, la que se obtiene de una aplicación directa de la fórmula de Langevin, ecuación (3) de dicho problema. Se obtiene

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{e^2 N}{6mc^2}\langle r_1^2 + r_2^2\rangle.$$

Como el sistema se encuentra en su estado base, para calcular los valores esperados requeridos es posible utilizar como función de onda la que proporciona el método variacional, ecuación (18.20), tomando para A el valor antes determinado:

$$A = Z^* = Z - \tfrac{5}{16} = \tfrac{27}{16}.$$

Se obtiene directamente que

$$\langle r_1^2 + r_2^2\rangle = \frac{2a_0^2}{Z^{*2}},$$

con lo que resulta que la susceptibilidad diamagnética por átomo gramo es

$$\chi_{\text{dia}} = -\frac{e^2 N a_0^2}{3mc^2 Z^{*2}} \simeq -1.67 \times 10^{-6}.$$

Este resultado se compara favorablemente con el valor experimental

$$\chi_{\text{exp}} = -1.9 \times 10^{-6}.$$

Problema ilustrativo 18.2. *Utilice el modelo de Thomas-Fermi para determinar para qué valores mínimos de Z se llenan las capas s, p, d y f.*

Solución. Del cuadrado de $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ obtenemos $p_{0r}^2 \equiv (\mathbf{r} \cdot \mathbf{p})^2/r^2 \approx L^2/r^2$. Si, por otra parte, $p_{\text{máx}}$ representa la magnitud del momento máximo de los electrones orbitales en el estado base atómico, evidentemente deberá cumplirse que

$$p_{\text{máx}}^2 \geq p_{0r}^2 \simeq \frac{L^2}{r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}. \tag{1}$$

El momento máximo está determinado, tomando en cuenta el principio de exclusión, por la ecuación (7.67) como $p_{\text{máx}} = (3\pi^2)^{1/3}\hbar\rho^{1/3}$. Con esta expresión en la ecuación (1) obtenemos

$$(3\pi^2)^{2/3}\rho^{2/3} \geq \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Introducimos aquí la expresión variacional (1) del problema ilustrativo 17.4 para la densidad ρ; simplificando la ecuación resultante y reescribiéndola en términos de la variable adimensional $x = \lambda r$, se obtiene

$$\exp\left(-\frac{2}{3}\sqrt{x}\right) \geq \frac{D}{x}, \quad D = \left(\frac{2}{3\pi Z}\right)^{2/3} 4l(l+1). \tag{2}$$

La región física de la ecuación (2) corresponde a los valores de x comprendidos entre x_1 y x_2 (véase la figura 18.4), solución de la ecuación $\exp(-2\sqrt{x}/3) = D/x$. Cuando esta región se reduce a un punto, es decir, cuando $x_1 = x_2$, aparece un nuevo valor de l, lo que permite que Z pueda incrementarse más, hasta que el fenómeno se repita, etc. Las dos raíces son iguales cuando las curvas son tangentes, es decir, cuando son iguales no sólo las funciones sino también sus derivadas. Es fácil comprobar que esta pareja de condiciones se cumple sólo para $\sqrt{x} = 3$, lo que, sustituido en la ecuación (2) con el signo =, muestra que cada nueva l aparece cuando D alcanza el valor $D = 9/e^2$. Al sustituir en la ecuación (2) para el propio parámetro D y despejar, obtenemos una fórmula para la Z_l para la cual aparece por vez primera el valor dado de l en la tabla periódica. El resultado es

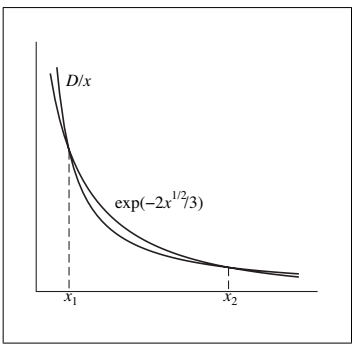

Figura 18.4.

$$Z_l = \frac{16e^3}{81\pi}[l(l+1)]^{3/2}. \tag{3}$$

Es posible mejorar un tanto esta fórmula, tomando en cuenta que cuando se usan aproximaciones semiclásicas, debe hacerse la sustitución $l(l+1) \to (l+1/2)^2$, lo que afecta apreciablemente sólo los estados s. Con esta sustitución semiclásica,[16] la fórmula final para Z_l es

$$Z_l = \frac{2}{3\pi}\left(\frac{e}{3}\right)^3 (2l+1)^3 \simeq \frac{1}{2\pi}(2l+1)^3 \tag{4}$$

(recuérdese que aquí e es la base de los logaritmos neperianos). Si se calculan los valores de Z_l predichos por esta fórmula se obtienen, naturalmente, números fraccionarios; aproximando hasta el número entero inmediato superior, los resultados

[16] Véase la nota al pie 2 del capítulo 7.

predichos por el modelo de Thomas-Fermi y los valores empíricos correspondientes son los mostrados en el cuadro 18.5. El modelo, pese a su gran sencillez, explica satisfactoriamente el orden de formación de las subcapas atómicas en los átomos pesados, así como la desviación observada entre el orden ideal hidrogenoide de llenado y el empírico.[17] Esta explicación de la estructura periódica de la tabla de elementos en términos del modelo estadístico fue obtenida por Fermi en 1928.

CUADRO 18.5

	s	p	d	f
	0	1	2	3
Z teórica	1	5	20	54
Z empírica	1(H)	5(B)	21(Sc)	58(Ce)

PROBLEMA ILUSTRATIVO 18.3. *Considere un sistema de dos electrones, como puede ser un átomo de He. En todas las consideraciones que siguen se despreciará la interacción entre ellos, de tal manera que el hamiltoniano es la suma de los dos hamiltonianos centrales de cada electrón. Consideraremos el caso en que las dos partículas poseen el mismo número cuántico principal, $n = n_1 = n_2$, y el mismo momento angular orbital, $l = l_1 = l_2 = 1$. Estos estados se conocen como estados p^2. Determine la degeneración de esta configuración:* a) *sin tomar en cuenta el principio de exclusión, y* b) *tomando en cuenta este principio. Determine los posibles valores de L y S (momento angular orbital y espín total).*

Solución. Para $l = 1$ y $s = 1/2$ la degeneración de un electrón resulta $(2l+1)(2s+1) = 6$. Si no se toma en cuenta el principio de exclusión la degeneración de la configuración p^2 resulta $6 \times 6 = 36$. La situación cambiará considerablemente al introducir este principio.

Como cada hamiltoniano posee simetría esférica, y como no se consideran las interacciones entre los electrones, los siguientes operadores conmutan entre sí: H_1, H_2, L_1^2, L_2^2, L^2, L_z, S_1^2, S_2^2, S^2, S_z y pueden ser simultáneamente diagonalizados. Por lo tanto, los estados del sistema pueden caracterizarse con los números cuánticos n_1, n_2, l_1, l_2, L, $L_z = M$, s_1, s_2, S, S_z. Como en el presente caso $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2 = 1$ y $s_1 = s_2 = 1/2$ tienen valores fijos, podemos distinguir los diversos términos contenidos en el estado p^2 mediante los cuatro números cuánticos L, M, S, S_z.

Por otra parte, los estados posibles deben ser antisimétricos respecto al operador $\hat{P}$ de intercambio de los dos electrones. Es inmediato que $\hat{P}$ conmuta con H_1, H_2, L_1^2, L_2^2, S_1^2, S_2^2. Además, como $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$, $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ son invariantes frente a $\hat{P}$, se cumple asimismo que $[\hat{P}, \mathbf{L}] = [\hat{P}, \mathbf{S}] = 0$, y se sigue que $\hat{P}$ también conmuta con L^2, L_z, S^2, S_z. Por lo tanto, todos estos operadores son simultáneamente

[17] Idealmente, la subcapa $3d$ podría iniciarse con el K ($Z = 19$), mientras que la subcapa $4f$ podría iniciarse con la Ag ($Z = 47$). El modelo predice que la subcapa $5g$ debe iniciarse en el elemento con $Z = 124$.

diagonalizables, junto con $\hat{P}$. Podemos entonces introducir los eigenestados de este operador, con eigenvalores $\pi = \pi(L, M, S, S_z) = \pm 1$. Además, podemos tomar los estados de p^2 como el producto directo de estados orbitales por estados de espín, $|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle$.

Deseamos determinar la paridad $\pi = \pi(L, M, S, S_z)$ de cada uno de estos posibles estados. Para ello investigamos primero la acción de $\hat{P}L^{\pm}$ sobre ellos:

$$\begin{aligned}\hat{P}L^{\pm}\,|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle &= \hat{P}c^{\pm}_{LM}\,|L, M \pm 1\rangle \otimes |S, S_z\rangle \\ &= \pi(L, M \pm 1, S, S_z)c^{\pm}_{LM}\,|L, M \pm 1\rangle \otimes |S, S_z\rangle\,,\end{aligned}$$

donde los coeficientes $c^{\pm}_{LM}$ se dan en la ecuación (12.92). Ahora aplicamos $L^{\pm}\hat{P}$, para obtener

$$\begin{aligned}L^{\pm}\hat{P}\,|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle &= \pi(L, M, S, S_z)L^{\pm}\,|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle \\ &= \pi(L, M, S, S_z)c^{\pm}_{LM}\,|L, M \pm 1\rangle \otimes |S, S_z\rangle\,.\end{aligned}$$

Como $\hat{P}$ y $L^{\pm}$ conmutan, los dos resultados anteriores deben ser el mismo, de donde se sigue que

$$\pi(L, M \pm 1, S, S_z) = \pi(L, M, S, S_z). \tag{1}$$

Este resultado muestra que $\pi(L, M, S, S_z)$ es independiente de M. En forma análoga se comprueba que también es independiente de S_z, por lo que se tiene que

$$\pi = \pi(L, S). \tag{2}$$

Este resultado debe ser intuitivamente obvio, pues la paridad del estado no puede depender de la dirección en que arbitrariamente se oriente el eje Oz, dada la simetría esférica del problema.

De la teoría de suma de momentos angulares sabemos que los estados $|L, M\rangle$ construidos con $l_1 = l_2 = 1$ tienen la forma (véase la ecuación (12.117)):

$$|L, M\rangle = \sum_{m_1, m_2 = -1}^{1} \langle 1m_1 1m_2|\ L, M\rangle\,|1m_1 1m_2\rangle\,. \tag{3}$$

De aquí se sigue que

$$\begin{aligned}\hat{P}\,|L, M\rangle &= \sum_{m_1, m_2 = -1}^{1} \langle 1m_1 1m_2|\ L, M\rangle\,\hat{P}\,|1m_1 1m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2 = -1}^{1} \langle 1m_1 1m_2|\ L, M\rangle\,|1m_2 1m_1\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2 = -1}^{1} (-1)^{2-L}\,\langle 1m_2 1m_1|\ L, M\rangle\,|1m_2 1m_1\rangle \\ &= (-1)^{2-L}\,|L, M\rangle\,.\end{aligned} \tag{4}$$

Para obtener el último resultado se utilizó la propiedad de simetría de los coeficientes Clebsch-Gordan:

$$\langle l_1 m_1 l_2 m_2|\ L, M\rangle = (-1)^{l_1 + l_2 - L}\,\langle l_2 m_2 l_1 m_1|\ L, M\rangle\,. \tag{5}$$

De manera análoga se obtiene que

$$\hat{P}\,|S, S_z\rangle = (-1)^{1-S}\,|S, S_z\rangle\,. \tag{6}$$

Por lo tanto,

$$\hat{P}\,|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle = (-1)^{3-L-S}\,|L, M\rangle \otimes |S, S_z\rangle\,, \tag{7}$$

resultado que da para la paridad del estado analizado

$$\pi(L, S) = (-1)^{3-L-S}. \tag{8}$$

Pero sabemos que por tratarse de fermiones debe ser $\pi = -1$, lo que significa que $L + S$ tiene que ser un número par. Como para dos electrones con momento angular 1 los posibles valores de estos parámetros son $L = 0$, 1, 2 y $S = 0$, 1, las combinaciones permitidas por el principio de exclusión (las de paridad impar) son (la notación de los términos es ${}^{2S+1}L$):

$$\begin{aligned} L &= 0, \quad S = 0 : \text{estados } {}^1S, \\ L &= 1, \quad S = 1 : \text{estados } {}^3P, \\ L &= 2, \quad S = 0 : \text{estados } {}^1D. \end{aligned}$$

De aquí se sigue la degeneración de la configuración p^2, y es $\sum (2L + 1)\,(2S + 1) = 1 \times 1 + 3 \times 3 + 5 \times 1 = 15$. El principio de exclusión ha reducido a menos de la mitad el número de posibles estados.

Problemas

18. 1. Los átomos neutros de F, Ca y Rb tienen 9, 20 y 37 electrones, respectivamente. ¿Cuál es su configuración electrónica en el estado base? ¿Qué propiedades físicas y químicas fundamentales pueden preverse para ellos?

18. 2. Deduzca con detalle la ecuación (18.1) para el movimiento interno de N cuerpos.

18. 3. Utilice la ecuación variacional (18.22) para estimar la energía de disociación del H^- (ion negativo helioide con $Z = 1$). *Comentario:* la estimación que da esta fórmula es demasiado burda, pues predice que H^- es ligeramente inestable, aunque en realidad es estable.

18. 4. Demuestre directamente que $\langle \text{orto}|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2|\text{para}\rangle$ es nulo para el átomo de He.

18. 5. *En la época de la espectroscopía atómica precuántica se observó que los niveles de energía están dados con gran precisión por la fórmula general de Rydberg:

$$E = -\frac{R\hbar c}{(n - \delta)^2},$$

donde n es el número cuántico principal y δ es una cantidad llamada *"defecto cuántico",* que depende de l, pero no de n, y tiende a disminuir rápidamente conforme l aumenta. Por ejemplo, se encuentra experimentalmente que para los estados s, p, d, f del ${}_{55}$Cs, δ toma los valores aproximados 4.1, 3.7, 2.5, 0.02, respectivamente. Concentrando la atención en los electrones más externos o de valencia (que son los que determinan el espectro óptico), notamos que si $l < n - 1$, las órbitas son elípticas (en el sentido tratado en el problema 13.12) y penetran al interior del átomo, mientras que para $l = n - 1$ las órbitas ("circulares") tienden a permanecer en el exterior. Esta observación sugiere que el defecto cuántico es una medida de la penetración del electrón externo al interior del átomo.

A partir de estas consideraciones, demuestre que δ está dada por la diferencia entre el valor de la integral de fase $\oint p_r dr$ para el electrón real y para el electrón hidrogenoide.

18. 6. Considere un oscilador armónico tridimensional isotrópico, como el estudiado en el problema 13.10. Demuestre que en la capa N (N es el número cuántico principal) caben $(N+1)(N+2)$ partículas iguales de espín $1/2$. Utilice esta información para demostrar que los números mágicos nucleares predichos por el modelo de oscilador armónico son 2, 8, 20, 40, 70 y 112.

Problemas adicionales

18. 1. Siguiendo la teoría expuesta en la sección 18.1, identifique:

a) Cinco especies isoelectrónicas con el Xe.
b) La configuración del gas noble que sigue al radón.
c) ¿A qué familia pertenecería el primer elemento que llenara la subcapa $5g$?

18. 2. Demuestre que el estado base del Cr^{24}, $^7S_3$, cumple con el principio de exclusión de Pauli.

18. 3. ¿Cuáles son los posibles valores del momento angular total en los estados ^1S, ^3S, ^3P, ^2D, ^4D? ¿Cuáles estados o términos pueden realizarse para dos electrones en los estados *a)* ns, $n's$, y *b)* np, $n'p$?

18. 4. Verifique la ecuación

$$\left\langle \frac{1}{r^4} \right\rangle = \frac{3}{2a_0^4} \frac{1}{n^3} \frac{1}{\left(l-\frac{1}{2}\right) l \left(l+\frac{1}{2}\right) (l+1) \left(l+\frac{3}{2}\right)} \left(1 - \frac{l(l+1)}{3n^2}\right)$$

para el átomo de hidrógeno.

18. 5. Verifique que la expresión

$$\Delta E_n^{(\mathrm{dist})} = \left\langle -\frac{(Z-1)\, e_0^2}{r} \left(1 - \frac{3r}{2R} + \frac{r^3}{2R^3}\right) \right\rangle$$

representa la energía potencial de un electrón en interacción con $Z-1$ electrones, cuya carga se considera uniformemente distribuida dentro de una esfera de radio R.

18. 6. Determine el valor más probable de r para el átomo de hidrógeno en su estado base.

18. 7. Determine la distribución del momento lineal del electrón de un átomo de hidrógeno.

18. 8. En el texto se utiliza el método variacional para encontrar la energía del estado base del helio utilizando la función de prueba

$$\psi = \frac{1}{\pi a^3} \exp\left(-\frac{r_1 + r_2}{a}\right),$$

con a el parámetro variacional. Trate de modificar esta función de prueba para que el error en la energía del estado base no exceda 0.5 % del valor experimental.

18. 9. Utilice la función de onda (18.20) del átomo de helio para determinar el campo electrostático producido por dicho átomo en el espacio que lo rodea.

18. 10. Resuelva la ecuación radial de Schrödinger para el átomo hidrogenoide en términos de funciones hipergeométricas y verifique que para los estados s se satisface la ecuación

$$R_{n0}^{(Z)} = 2 \left(\frac{Z}{n}\right)^{3/2} e^{-Zr/n} F\left(-n+1, 2; \frac{2Zr}{n}\right).$$

Utilice este resultado para mostrar que la constante de normalización está dada por

$$c_n = \int_0^\infty R_{n0}^{(Z)} R_{n0}^{(Z')} r^2\, dr = \left(\frac{nZ'}{Z}\right)^{3/2} \left(\frac{2Z}{nZ'+Z}\right)^3 F\left(-n+1, 3, 2; \frac{2Z}{nZ'+Z}\right).$$

18. 11. Escriba una función determinante que corresponda al estado base del átomo de nitrógeno.

18. 12. Demuestre que la velocidad media de los electrones atómicos predicha por el modelo de Thomas-Fermi es proporcional a $Z^{2/3}$.

18. 13. Las energías de las transiciones entre tres niveles rotacionales sucesivos en una molécula diatómica son 10^{-4} eV (entre el inferior y el central) y $2{\times}10^{-4}$ eV (entre el central y el superior). Determine los valores del momento angular l y el momento de inercia de la molécula.

18. 14. Proceda como en el problema PXVII.10 para construir las funciones de onda de los estados ^{1}P y ^{3}P de la configuración $1s2p$ del He.

18. 15. Separe las variables de la ecuación de Schrödinger para el ion H_2^+ utilizando coordenadas elípticas.

19. Moléculas

19.1. Naturaleza de los enlaces químicos

Vimos en el capítulo 18 que en compuestos simples (por ejemplo, las sales inorgánicas) la valencia con que interviene cada uno de los elementos queda determinada por el número de electrones que uno de los átomos cede (valencia iónica positiva) o gana (valencia iónica negativa). Esta imagen del enlace químico como por la atracción electrostática entre dos iones (*ligadura iónica* o *heteropolar*) o entre un ion y un átomo neutro que se polariza debido a la presencia del ion —introducida por W. Kossel en 1916 a partir de la teoría de Bohr— no es suficiente para explicar la gran mayoría de las ligaduras químicas. En particular, no puede explicar la existencia de estructuras tan simples como las moléculas diatómicas homonucleares H_2, O_2, N_2. En casos como éstos se habla de *ligaduras covalentes* u *homopolares* y a la valencia responsable de ellas se le llama valencia de espín, por razones que se aclararán más adelante (sección 19.3). Al parecer, nos encontramos ante la necesidad de construir dos teorías diferentes de enlaces químicos, en las que intervienen dos tipos de valencia atómica, asociados a diferentes propiedades del átomo. En realidad, las cosas no son así: se puede introducir una sola noción de valencia, pues se tiene un tipo genérico de enlace químico, cuyos casos extremos —nunca realizados en forma estrictamente pura en la naturaleza— son los enlaces puramente iónico o puramente covalente. Con el objeto de preparar el terreno para una exposición más general de este importante tema, que está a la base de la química teórica, estudiaremos primero la más simple de todas las moléculas, la molécula H_2 y su ion H_2^+.

La existencia del ion H_2^+ pone en claro que las fuerzas responsables de los enlaces covalentes son esencialmente de origen electrostático, es decir, que la atracción electrostática que un electrón ejerce al mismo tiempo sobre los dos núcleos puede ser suficiente para vencer la repulsión electrostática entre ellos: los electrones orbitales son el cemento molecular.

Para entender cualitativamente cómo se forma una molécula H_2^+, supongamos que se acercan desde grandes distancias un átomo neutro de H (en su estado base) y un protón (que podemos entender como un átomo de H ionizado: p = ${}_1H^+$). Conforme se aproximan estos sistemas, el orbital electrónico se va deformando debido a la atracción entre el protón y el electrón, como muestra el esquema de la figura 19.1. Cuando ambos sistemas están suficientemente próximos, la fuerte atracción del protón sobre el electrón puede provocar una situación similar a la mostrada en la figura 19.1*c*, en la que el electrón queda atrapado por ambos

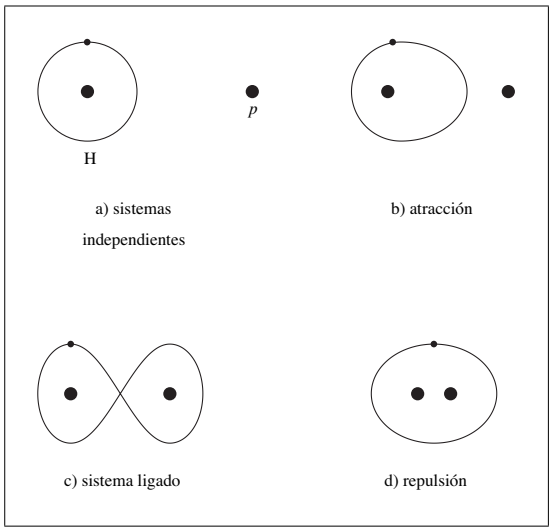

Figura 19.1. *Se muestran esquemáticamente los efectos de un protón que se acerca a un átomo neutro de H. La polarización inducida por el protón determina una atracción inicial entre los átomos hasta la formación de una molécula estable. Sin embargo, a distancias muy pequeñas respecto de las cuales se establece una órbita común, la repulsión entre los núcleos es la fuerza dominante.*

núcleos, y describe una órbita complicada.[1] Como comprobaremos más adelante, en estas condiciones el sistema queda ligado, es decir, la atracción entre el electrón y los núcleos es capaz de compensar la repulsión entre éstos. Si acercamos aún más los núcleos, pasamos a una situación como la mostrada en la figura 19.1*d*, en la que, como el electrón no se interpone más entre los núcleos, la repulsión entre ellos excede a la débil atracción media del electrón y el sistema se encuentra en un estado repulsivo, no ligado. En este caso los protones tienden a separarse hasta retornar a una situación similar a la anterior, donde las fuerzas medias atractivas y repulsivas se equilibran mutuamente.

La descripción que precede está hecha en un lenguaje clásico, en apariencia totalmente ajeno al cuántico que requiere la descripción de moléculas. Sin embargo, es posible convencerse de la validez de esta descripción con el siguiente argumento. Los electrones orbitales, tanto atómicos como moleculares, se encuentran en un estado estacionario, lo que significa que si describimos su comportamiento promediado en el tiempo debemos obtener los mismos resultados que si hacemos la descripción estadística de todos los átomos del ensemble cuántico, tomados a un mismo tiempo. Ejemplos de una situación análoga los encontramos previamente al describir la precesión del momento angular en la sección 12.3, al describir las fuerzas de van der Waals entre átomos neutros como resultado de la interacción entre los dipolos

[1] Las ilustraciones en la figura 19.1 tienen un carácter convencional y no implican que cada electrón siga una órbita lisa similar a la mostrada, sino sólo que hay un movimiento orbital, en realidad muy complicado y azaroso, pero que en *promedio* puede representarse mediante una curva cerrada suave y periódica.

instantáneos, etc. Si *suponemos* que en efecto los sistemas cuánticos estacionarios poseen propiedades ergódicas como las implicadas en estos ejemplos, concluiremos que la función de onda del electrón atómico en un estado estacionario describe no sólo el comportamiento estadístico del ensemble, sino también el comportamiento medio temporal de los electrones de un átomo cualquiera del ensemble. Las órbitas medias electrónicas implicadas en esta última descripción son las utilizadas en el análisis previo.

Las observaciones anteriores nos dan la pauta para describir la molécula H_2 y ver si la mecánica cuántica está en condiciones de explicarla. Para simplificar el problema supondremos que en el sistema CM los dos núcleos se encuentran en reposo; su movimiento se puede introducir posteriormente como una perturbación, como veremos más adelante (sección 19.4). Supóngase que se ha formado la molécula H_2^+, la que se encuentra en un estado estacionario similar al mostrado en la figura 19.1*c*. Gruesamente dicho, podemos considerar que el electrón orbital se encuentra la mitad del tiempo en el estado $\psi_A(\mathbf{r})$ alrededor del núcleo A y el resto del tiempo en el mismo estado, pero alrededor del núcleo B, lo que podemos denotar con $\psi_B(\mathbf{r})$. Por lo tanto, podemos hacer una descripción estadística burda de la molécula diciendo que la función de onda del electrón es

$$\Psi(\mathbf{r}) = N[\psi_A(\mathbf{r}) + \psi_B(\mathbf{r})]\chi. \tag{19.1}$$

Esta función de onda describe (pobremente) tanto una molécula individual (a lo largo del tiempo) como el ensemble de moléculas H_2^+. A funciones de onda como la presente, construidas mediante una combinación lineal de orbitales atómicos, se les llama *orbitales moleculares* y a este método para describir el estado molecular se le conoce como método LCAO.[2]

Para describir la molécula H_2 (con sus dos electrones) con el método de orbitales moleculares, simplemente escribimos el producto de los orbitales moleculares de cada electrón, lo que equivale a considerar despreciable la interacción entre ellos; además, igual que hicimos antes, debemos introducir la función de onda espinorial χ y un factor N de normalización. Obtenemos entonces para el H_2, en la misma aproximación burda,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N[\psi_A(\mathbf{r}_1) + \psi_B(\mathbf{r}_1)][\psi_A(\mathbf{r}_2) + \psi_B(\mathbf{r}_2)]\chi_0. \tag{19.2}$$

Esta función de onda supone que cada electrón pasa una fracción del tiempo suficientemente cerca de uno de los núcleos como para considerar que forma un átomo con él, mientras que el resto del tiempo se liga fundamentalmente al otro núcleo, y que el movimiento de los dos electrones es en esencia independiente.

Hemos escrito explícitamente el factor espinorial χ_0 que corresponde a un espín total de los dos electrones igual a cero; la razón de ello es la siguiente. El factor orbital en la ecuación (19.2) es simétrico frente al intercambio de los electrones, por lo que el factor espinorial debe ser antisimétrico (lo que corresponde a $S = 0$) para que la función de onda total sea antisimétrica. En una perspectiva más física, podemos justificar esta selección recordando que espines paralelos (función de onda espinorial simétrica, $S = 1$) se repelen y no tienden a formar estados ligados. Éste es un caso particular de una regla empírica muy general, que establece que el estado

[2] Siglas de la frase inglesa *linear combination of atomic orbitals*.

base de las moléculas de prácticamente todos los compuestos químicamente estables que forman los elementos de los principales grupos tiene espín nulo; excepciones a esta regla son las moléculas O_2 ($S = 1$), NO, NO_2, ClO_2 (las tres últimas con $S = 1/2$), etc. Sin embargo, como no vamos a considerar el acoplamiento espín-órbita, en la práctica resulta irrelevante qué factor espinorial específico seleccionemos. Más adelante tendremos oportunidad de comprobar que la selección propuesta (función de onda espinorial antisimétrica) es la correcta.

Para el tratamiento del ion H_2^+ el punto de vista adoptado antes es el único posible; mejor dicho, la función de onda (19.1) es la única que podemos proponer a orden cero. Sin embargo, para las moléculas formadas con más de un electrón de valencia, incluyendo la molécula H_2, podemos proponer un punto de vista alternativo para construir la función de onda a orden cero (es decir, despreciando las interacciones entre los propios electrones de valencia y entre los núcleos). Este método, llamado de *mesomerismo* o de *ligadura de valencia,* introducido por W. Heitler y F. London en 1927, ve a la molécula como una estructura formada por átomos. La idea podemos explicarla simplemente con el ejemplo del H_2. Según las consideraciones anteriores, debemos esperar que en promedio alrededor de cada núcleo se encuentre uno de los dos electrones orbitales; la mitad del tiempo el electrón 1 se encontrará más próximo al núcleo A que al B en el orbital atómico $\psi_A(1)$, mientras que el otro electrón estará ligado al núcleo B, formando el orbital atómico $\psi_B(2)$; este estado compuesto se describe con la función de onda $\psi_I = \psi_A(1)\,\psi_B(2)$. El resto del tiempo, los electrones habrán intercambiado sus papeles (*no* sus energías) y el sistema queda descrito por la función de onda $\psi_{II} = \psi_B(1)\psi_A(2)$. Por lo tanto, la función de onda que describe estadísticamente la molécula durante todo el tiempo se puede aproximar con:[3]

$$\Psi(1,2) = N(\psi_I + \psi_{II})\chi_0 = N[\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)]\chi_0 \tag{19.3}$$

(la constante de normalización varía de caso en caso, aunque la hallamos denotado siempre como N). Cada uno de los dos sumandos en esta expresión es un *orbital de valencia.*

Las dos descripciones anteriores son aproximadas, en cuanto que ambas desprecian todas las interacciones, excepto las que ligan a los electrones. Ambas toman en cuenta, aunque lo hacen en forma diferente, el efecto básico de la cercanía de los átomos, es decir, el hecho de que cada electrón de valencia "pertenece" a un núcleo la mitad del tiempo y al otro la otra mitad. Debido a la forma diferente en que introducen este "intercambio" de electrones, los métodos no son equivalentes en sus detalles, pero conducen a resultados numéricos igualmente precisos que si se emplea un número suficientemente elevado (decenas) de parámetros variacionales. Para poner más en claro la diferencia entre ambos métodos, desarrollamos la función de onda del método de los orbitales moleculares, ecuación (19.2); se obtiene, después de un rearreglo trivial:

$$\Psi(1,2) = N_1[\psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2)]\chi_0 + N_2[\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2)]\chi_0. \tag{19.4}$$

[3] Nos hemos restringido una vez más a funciones de onda orbitales simétricas y espinoriales antisimétricas. En este caso podemos agregar un argumento adicional en favor de esta selección, y es que la combinación orbital antisimétrica posee una superficie nodal en $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, por lo que no puede pertenecer al estado base, que es el que estamos investigando.

El primer término describe la situación obtenida a partir de dos casos complementarios: *a)* los dos electrones se encuentran ligados al núcleo A y el núcleo B está solo; *b)* los dos electrones están ligados a B y el núcleo A está solo. En ambos casos se tiene un ion negativo (protón con dos electrones orbitales) y uno positivo (protón "pelón"); se trata, pues, de ligaduras (puramente) iónicas. El segundo término del miembro derecho es precisamente la función de onda del método Heitler-London y representa el acoplamiento (puramente) covalente entre los dos átomos neutros de H. En el caso particular de la molécula H_2 la ligadura iónica es casi inexistente, por lo que la función de onda dada por la ecuación (19.3) describe un poco mejor la situación física que la dada por la ecuación (19.2) cuando N_1 y N_2 se toman iguales; pero sucede lo opuesto si ambos parámetros se determinan en forma variacional. En la mayoría de los casos, es precisamente una combinación de ligadura iónica y covalente como la ecuación (19.4) la que describe correctamente la situación física. Puesto que el método LCAO (con coeficientes libres) permite generar ambos tipos de ligaduras al mismo tiempo, su uso en la investigación teórica de moléculas se ha extendido, normalmente en combinación con el método de campo autoconsistente.

Antes de pasar a la aplicación de la teoría a la molécula de H, parece conveniente insistir en un aspecto fundamental. En los capítulos anteriores escribimos la función de onda de un sistema de dos partículas en la forma (dejamos a un lado factores irrelevantes para esta discusión):

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2) \pm \psi_B(1)\psi_A(2), \tag{19.5}$$

y señalamos que ésta describe un ensemble de sistemas físicos de dos partículas iguales, descrito mediante combinaciones equivalentes en las que una de ellas (se insiste: una cualquiera de la pareja) se encuentra en el estado A y la otra en el estado B, y viceversa. Señalamos también que esta descripción es la apropiada para garantizar su independencia del etiquetado que distingue a las partículas con signos que no tienen *ningún* significado físico, como son los símbolos 1 y 2, y que resultan perfectamente intercambiables. En esta descripción los llamados términos de intercambio son elementos que completan la descripción apropiada a un estado enredado. Como vimos en la sección 15.5, se trata de elementos matemáticos de una descripción estadística: cada una de sus partes es igualmente importante y necesaria, y ninguno de ellos puede interpretarse por separado.[4] En el caso presente estamos agregando un elemento interpretativo al decir que en la molécula cada electrón de valencia pasa parte del tiempo orbitando alrededor de un núcleo y la otra mitad alrededor del otro. Vista la molécula como una pareja de átomos, éstos están intercambiando electrones de valencia constantemente; aquí el intercambio aparece como un fenómeno que puede ligar los átomos en un sistema molecular único. Si este intercambio se realiza de manera apropiada, es decir en tal forma que el electrón de valencia pase una parte importante del tiempo en la región *entre* los dos núcleos, puede ligarlos, venciendo su repulsión. En caso contrario, pese al intercambio, no se forma un estado ligado estable, pues la repulsión entre núcleos resulta ser la fuerza dominante, ya que el electrón se encuentra casi todo el tiempo lejos del eje internuclear, donde pierde su efectividad como cemento atómico.

[4] Véase por ejemplo la descripción del átomo de He en la sección 18.2.

19.2. La molécula de hidrógeno

Vamos a aplicar la teoría expuesta al estudio de la molécula del H; para simplificar el tratamiento, prestaremos atención primero al caso más simple posible, el ion H_2^+. En la *aproximación adiabática,* es decir despreciando el movimiento nuclear, el hamiltoniano del sistema es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_A|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_B|} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_A-\mathbf{r}_B|}, \tag{19.6}$$

en donde $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, \mathbf{r}$ representan la posición de los núcleos A y B y del electrón, respectivamente. Si llamamos $\mathbf{R}$ al vector que une los núcleos y colocamos el origen de coordenadas en el núcleo A, el hamiltoniano anterior toma la forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}|} + \frac{e^2}{R}. \tag{19.7}$$

Aunque la ecuación de Schrödinger con este hamiltoniano es soluble en coordenadas elípticas, analizaremos el problema más elementalmente mediante el empleo del método variacional con un solo parámetro libre (S. C. Wang, 1928). Como función de prueba tomamos la dada por la ecuación (19.1), con

$$\psi_A(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-r/a_0}, \quad \text{etc.} \tag{19.8}$$

Con el objeto de ser más generales, investigaremos las predicciones obtenidas no sólo con la función (19.1), sino también con la que tiene el factor orbital antisimétrico. Por lo tanto, escribiremos en vez de (19.1):

$$\Psi_\pm(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \psi_\pm(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi, \tag{19.9}$$

$$\psi_\pm(\mathbf{r},\mathbf{R}) = N_\pm[\psi_A(\mathbf{r},\mathbf{R}) \pm \psi_B(\mathbf{r},\mathbf{R})]. \tag{19.10}$$

Determinamos primero el factor de normalización. De las dos ecuaciones anteriores sigue que

$$N_\pm = \langle A \pm B | A \pm B\rangle^{-1/2} \equiv [2 \pm 2S(R)]^{-1/2}, \tag{19.11}$$

en donde la función S depende de la distancia internuclear, que desempeña el papel de parámetro variacional y que debemos seleccionar para que la energía del sistema sea mínima. En concreto, S mide el traslapo entre las funciones de onda A y B,

$$S(R) = \langle A|B\rangle, \tag{19.12}$$

y su valor está dado por la expresión

$$S = \frac{1}{\pi a_0^3}\int \exp\left[-\frac{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}{a_0} - \frac{r}{a_0}\right] d^3r. \tag{19.13}$$

El cálculo de la energía del ion H_2^+ y de la molécula neutra H_2 requiere evaluar varias integrales de este tipo o más complicadas; como no nos detendremos en su cálculo explícito, mostraremos un método simple para determinarlas. Partimos de la fórmula

$$\frac{e^{-kr}}{r} = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{q^2+k^2} d^3q, \tag{19.14}$$

cuya validez podemos comprobar mediante las ecuaciones (4.57) y (4.58) con el cambio $ik \to -k$, o bien, por evaluación directa. Al diferenciar (19.14) respecto de k se obtiene

$$e^{-kr} = \frac{k}{\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{(q^2+k^2)^2} d^3q,$$

resultado que nos permite escribir la función de onda hidrogenoide como una integral sobre el espacio q,

$$\psi_A(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{\pi a_0}\right)^{5/2} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{(q^2+1/a_0^2)^2} d^3q. \tag{19.15}$$

Al sustituir en la expresión para S, ecuación (19.13), obtenemos

$$\begin{aligned} S &= \left(\frac{1}{\pi a_0}\right)^5 \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{(q^2+1/a_0^2)^2} \cdot \frac{e^{i\mathbf{q}'\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{r})}}{(q'^2+1/a_0^2)^2}\, d^3q\, d^3q'\, d^3r \\ &= \frac{8}{\pi^2 a_0^5} \int \frac{e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}}\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}')}{(q^2+1/a_0^2)^2(q'^2+1/a_0^2)^2}\, d^3q\, d^3q' \\ &= \frac{8}{\pi^2 a_0^5} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{(q^2+1/a_0^2)^4}\, d^3q. \end{aligned} \tag{19.16}$$

Para la obtención de este resultado se integró primero sobre el espacio r, usando la fórmula (4.53). La integral sobre el espacio q se realiza como de costumbre, tomando el eje Oz en la dirección del vector $\mathbf{R}$; se obtiene

$$S = \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right] e^{-R/a_0}. \tag{19.17}$$

Para realizar integrales que involucran potenciales coulombianos podemos usar la siguiente fórmula, que se deduce de la ecuación (19.14):

$$\frac{1}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{r})}}{q^2}\, d^3q. \tag{19.18}$$

Con esto concluimos nuestra digresión matemática y regresamos al tema central. El valor esperado del hamiltoniano (19.7) es (con $\langle A|\hat{H}|A\rangle = \langle B|\hat{H}|B\rangle$, $\langle A|\hat{H}|B\rangle = \langle B|\hat{H}|A\rangle$):

$$\langle \hat{H}\rangle = N_\pm^2 \langle A \pm B|\hat{H}|A \pm B\rangle = \frac{1}{1\pm S}[\langle A|\hat{H}|A\rangle \pm \langle A|\hat{H}|B\rangle]. \tag{19.19}$$

Si denotamos con E_1 la energía del estado base del átomo de H escribimos

$$\begin{aligned} \langle A|\hat{H}|A\rangle &= \langle A|\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}\right) + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}|}|A\rangle \\ &= E_1 + \frac{e^2}{R} - e^2\langle A|\frac{1}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}|}|A\rangle \\ &= E_1 + e^2\left(1+\frac{R}{a_0}\right)\frac{e^{-2R/a_0}}{R}. \end{aligned}$$

Asimismo,

$$\begin{aligned}\langle A|\hat{H}|B\rangle &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S - e^2\langle A|\frac{1}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}|}|B\rangle \\ &= \left(E_1 + \frac{e^2}{R}\right) S - \frac{e^2}{a_0}\left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}.\end{aligned}$$

Al sustituir estos valores y el de S dado por la ecuación (19.17) obtenemos para el valor esperado de $\hat{H}$ la expresión ($x \equiv R/a_0$):

$$\langle \hat{H}\rangle = E_1 + \frac{e^2}{R}\frac{(1+x)e^{-2x} \pm (1 - 2x^2/3)e^{-x}}{1 \pm S}. \tag{19.20}$$

Este resultado es característico: las fuerzas químicas decrecen exponencialmente con las distancias internucleares. Como es de esperarse, la energía se reduce a la de un átomo de hidrógeno cuando la distancia entre núcleos crece indefinidamente. La energía del sistema tiene como cota superior el mínimo de la expresión (19.20),

$$E \leq \text{mín}\langle \hat{H}\rangle. \tag{19.21}$$

La complejidad de la expresión para $\langle \hat{H}\rangle$ hace preferible el empleo de métodos numéricos para determinar el valor de R que la minimiza. Los resultados para las selecciones simétrica (+) y antisimétrica (−) de la función de onda (19.10) se muestran en la figura 19.2. Notamos que para la solución antisimétrica no hay mínimo para la energía a distancias internucleares finitas y que ésta excede E_1 para toda R, por lo que el estado de mínima energía corresponde a los núcleos infinitamente separados, es decir, se trata de un estado repulsivo. La solución simétrica, en cambio, posee un mínimo con energía menor que la del átomo de H, por lo que resulta energéticamente ventajosa la formación de la molécula y el sistema se liga. La distancia de equilibrio leída de la curva corresponde a $R_0 = 5a_0/2$, que equivale aproximadamente a 1.2 Å. La energía de amarre de la molécula resulta entonces (D es la energía de disociación, es decir el trabajo necesario para separar la molécula en sus átomos constituyentes):

$$E_{\text{amarre}} \equiv -D = E_{\text{mín}} - E_1 = -0.065\frac{e^2}{a_0} = 0.13E_1 = -1.76\,\text{eV}.$$

Los respectivos valores experimentales son 1.06 Å y $D = 2.79\,\text{eV}$, como se puede apreciar en la figura 19.2. Cualitativamente los resultados son muy satisfactorios, pues la teoría explica la formación de la molécula. Cuantitativamente, son pobres, pues la discrepancia entre valores teóricos y experimentales es considerable. Sin embargo, éste es esencialmente un problema técnico, relacionado con la simplicidad del cálculo más que con los principios. Por ejemplo, la función de prueba no es satisfactoria a pequeñas distancias entre núcleos, pues debería reducirse esencialmente a la del átomo He^+, propiedad de la que carece. Si se introducen varios parámetros, el método variacional predice con precisión los resultados experimentales.

La molécula de H se puede tratar siguiendo el mismo método. En este caso el hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}, \tag{19.22}$$

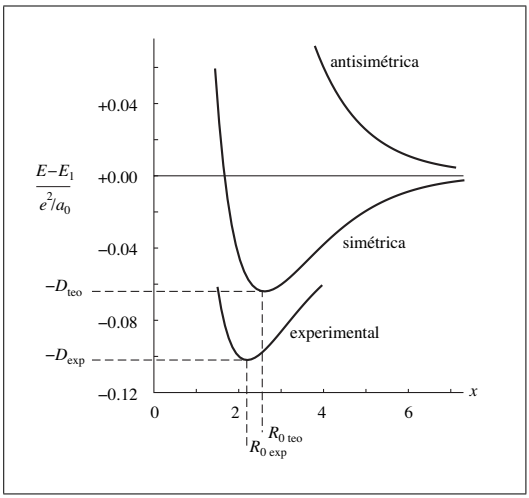

Figura 19.2. *Curvas que muestran cómo varía la energía del ion de la molécula de hidrógeno (en unidades de e^2/a^2) como función de la distancia entre los núcleos.*

en donde la notación corresponde a la dada en la figura 19.3. La función de onda deberá tomarse con su parte orbital simétrica de acuerdo con los resultados con el ion H_2^+, y puede elegirse como dada por la ecuación (19.2) (producto de orbitales moleculares) o (19.3) (suma de orbitales de valencia). En ambos casos los electrones están en un estado de singulete de espín. Adoptando el método de orbitales moleculares, el valor esperado del hamiltoniano resulta

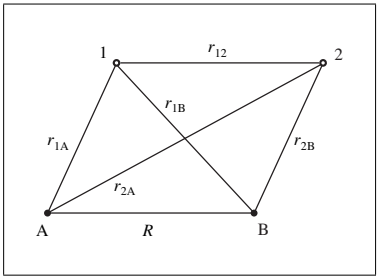

Figura 19.3. *Coordenadas de las partículas que forman una molécula H_2.*

$$\langle \hat{H} \rangle = 2E_{H^+}(R) - \frac{e^2}{R} + \langle \frac{e^2}{r_{12}} \rangle. \qquad (19.23)$$

La forma explícita del término de repulsión entre electrones es relativamente complicada y no la daremos aquí. Lo que nos interesa es que esta expresión es cualitativamente análoga a la obtenida para el ion H_2^+ y que el análisis numérico fija como distancia de equilibrio $R = 0.85\,\text{Å}$, que corresponde a la energía de amarre $E = -2.68\,\text{eV}$. Los valores experimentales son $0.74\,\text{Å}$ y $-4.75\,\text{eV}$, por lo que el acuerdo entre esta aproximación y el experimento es satisfactorio sólo cualitativamente. Si repetimos el cálculo empleando ahora el método de Heitler y London, es decir con la función de onda (19.3), obtenemos como resultados finales $R = 0.87\,\text{Å}$ y $E = -3.14\,\text{eV}$, los que no representan una mejoría notable de los anteriores. Ésta claro que en ambos casos se requiere la introducción de un número alto de parámetros variacionales para obtener una descripción razonablemente precisa. Concluimos que el introducir un electrón adicional no cambia la situación, sino los detalles, siempre y cuando los dos electrones que forman el enlace covalente se encuentren en el estado de singulete con espines antiparalelos.[5]

[5] En la química teórica se dice que en este caso los espines están apareados.

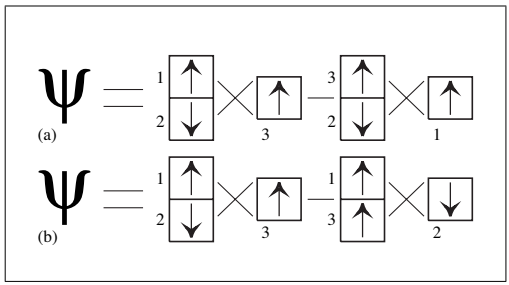

Figura 19.4. *Si el intercambio de electrones entre tres átomos de H se hace con espines paralelos como en* (a)*, la función de onda orbital es antisimétrica y el sistema no se liga. Si se hace entre espines antiparalelos parte del tiempo (segundo término de* (b)*), se viola el principio de Pauli. Por lo tanto, este sistema no existe en el estado ligado.*

19.3. Valencia

Si acercamos dos átomos de H en forma tal que los electrones orbitales formen un triplete, el sistema no se liga. Análogamente, si a una molécula de H le acercamos un tercer átomo de H, ambos sistemas se repelen, cualquiera que sea la dirección de los espines, es decir, no se forma la molécula H_3. En casos como este último se dice que la valencia de la molécula está saturada, de tal forma que no puede formar ligaduras adicionales. Cualitativamente, podemos entender este resultado en la siguiente forma (véase la figura 19.4). Si el electrón adicional (3) se intercambiara con uno de la molécula con espín paralelo (1), el sistema no se ligaría, pues la función de onda orbital resultaría antisimétrica. Si, por lo contrario, el nuevo electrón (3) se intercambia con uno de los originales (2) formando un singulete, la molécula resultante tendría parte del tiempo dos electrones en el mismo estado, que es una situación contraria al principio de Pauli. En otras palabras, el estado de menor energía de tres átomos H se obtiene cuando dos de ellos forman una molécula H_2 y el tercero se encuentra infinitamente alejado de ella.

La saturación de las valencias es un fenómeno frecuente[6] que explica por qué no existen moléculas como H_3 o por qué los gases nobles son químicamente inertes, y puede ser explicado mediante una generalización natural de los resultados anteriores considerando que los electrones de valencia de un átomo son los electrones externos no apareados. Si un átomo tiene n de estos electrones, su espín máximo es $S_{\text{máx}} = n/2$; por lo tanto, la valencia de una configuración es el doble del máximo espín posible de esta configuración (esto no se aplica a los elementos de transición, que pueden tener propiedades específicas). Por ejemplo, el nitrógeno en su estado base tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^3$ y espín $3/2$; las parejas de electrones $1s$ y $2s$ están apareadas, por lo que hay tres electrones p con espín paralelo y la valencia es 3 (véase la figura 19.5*a*). Sin embargo, el estado ligeramente excitado con la misma configuración electrónica, pero con dos electrones $2p$ apareados, que se muestra en la figura 19.5*b*, tiene espín $1/2$; en esta configuración el N es monovalente. Vemos

[6] Este fenómeno no se presenta en el plano clásico, pues clásicamente ninguna fuerza se satura. Por ejemplo, la fuerza gravitacional del Sol puede atraer a cuanto cuerpo se le acerque, independientemente de cuantos existan ya dentro de su campo gravitatorio.

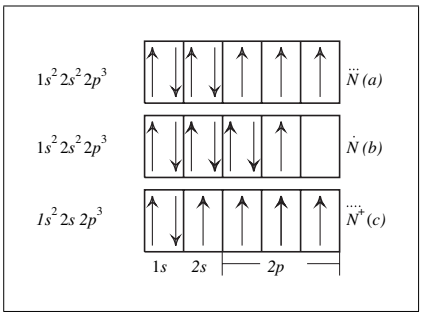

Figura 19.5. *En la configuración externa* $2s^2 2p^3$ *el N posee valencia* 3 *en su estado base (cuadruplete) y uno en el estado excitado (doblete). En la configuración* $2s2p^3$ *su valencia es* 5 *(*4 *valencias de espín y* 1 *iónica).*

que la valencia es una propiedad del estado del sistema y puede ser múltiple para un elemento dado. Debido a esto, las propiedades químicas de un átomo quedan determinadas en lo fundamental por la valencia de espín máxima de sus estados más bajos. Con estas ideas, podemos analizar los elementos de la tabla periódica.

Como puede apreciarse en los cuadros 18.1 y 18.2, los elementos del grupo I (que contiene los metales alcalinos) poseen un solo electrón externo, que necesariamente está sin aparear ($S = 1/2$), por lo que su valencia es 1. El espín se puede elevar sólo si se sale un electrón de una capa cerrada, produciéndose estados altamente excitados que no forman moléculas estables; por lo tanto, todos estos elementos son exclusivamente univalentes. Los elementos del grupo II tienen dos electrones s externos, apareados ($S = 0$) en su estado base, por lo que su valencia es 0 y no forman compuestos en este estado. Sin embargo, poseen un estado levemente excitado en el cual un electrón s pasa al estado p, transformando la configuración s^2 en sp; en este caso ambos electrones están desapareados ($S = 1$) y la valencia es 2. Una situación análoga ocurre con los elementos del grupo III, que en su estado base tienen la configuración externa s^2p con $S = 1/2$ y valencia 1; sin embargo, la configuración levemente excitada sp^2 corresponde a valencia 3, por lo que estos elementos (con excepción del B y el Al) son monovalentes y trivalentes. Los elementos del grupo IV tienen configuración externa s^2p^2 ($S = 1$) en su estado base y configuración levemente excitada sp^3 ($S = 2$), por lo que exhiben valencia 2 y 4; sin embargo, el C exhibe normalmente sólo la valencia 4 (salvo en el compuesto CO), hecho en el cual se basa la química orgánica. En forma análoga, los elementos de los grupos V y VI poseen las valencias 1, 3, 5 y 0, 2, 4, 6 respectivamente. Los átomos del grupo VII (que incluye los halógenos) tienen configuración externa s^2p^5 en su estado base con $S = 1/2$, por lo que son univalentes, aunque a través de sus configuraciones excitadas pueden exhibir las valencias adicionales 3, 5, 7 (con excepción del F, que es exclusivamente monovalente). Por ejemplo, el cloro actúa con valencia 1, 3, 5, 7 en los compuestos HCl, $HClO_2$ $HClO_3$ y $HClO_4$, respectivamente. Los elementos del grupo O tienen la configuración externa s^2 con los dos electrones apareados ($S = 0$); puesto que aquí también sólo puede obtenerse espín extrayendo un electrón de capa cerrada, proceso que requiere demasiada energía, la valencia única que exhiben es 0, lo que explica su inactividad química.

Los elementos de transición pueden actuar con valencias que difieren por la unidad y no sólo por 2, como sucedió con los elementos de los grupos principales; esto puede ocurrir debido, por ejemplo, a la transición de electrones f a estados s o p. También los metales nobles (Cu, Ag, Au) presentan propiedades análogas

a las de los metales de transición. Por ejemplo, el Cu posee un electrón $4s$ que es fácilmente removible, lo que le da propiedades de metal alcalino. Sin embargo, posee estados levemente excitados en que un electrón $3d$ pasa a la subcapa $4s$ o $4p$, en las cuales tiende a perder dos electrones formando el ion cúprico; en estos compuestos la subcapa d está incompleta y el metal tiende a comportarse como corresponde a un elemento de transición.

Hasta aquí no hemos tenido necesidad de distinguir entre el carácter homopolar o heteropolar de la ligadura; la diferencia entre ellas es puramente cuantitativa y cualquier caso intermedio puede ocurrir en la práctica. Por supuesto, hay situaciones en que el tipo de la ligadura queda claramente definido. Por ejemplo, en el tercer caso mostrado en la figura 19.5, el átomo de N habrá cedido un electrón s, lo que produce una valencia iónica que, sumada a las cuatro valencias de espín de la configuración externa $2s2p^3$, hace que esta configuración exhiba valencia 5, característica de los elementos del grupo V.

La exposición anterior permite entender en forma simple algunas propiedades adicionales de las fuerzas químicas. Por ejemplo, queda en claro que una vez que dos electrones de valencia de átomos diferentes forman una ligadura (y quedan apareados en un singulete), se convierten en químicamente inactivos, produciéndose la saturación. O bien, otra consecuencia del esquema es que normalmente una molécula tendrá espín cero. Sin embargo, existen también ligaduras covalentes no saturadas, llamadas *ligaduras metálicas;* su aparición puede explicarse con el ejemplo del metal más sencillo, el Li. La configuración electrónica del Li es $1s^2 2s$, por lo que su capa externa es análoga a la del H y forma la molécula Li_2. Sucede, sin embargo, que la configuración $1s^2 2p$ tiene casi la misma energía, lo que distingue esta molécula radicalmente de la del H, cuyo primer estado excitado es muy alto. Ahora, si a una molécula Li_2 se le acerca un tercer átomo de Li, se forma una ligadura con el electrón en el orbital atómico $2p$, lo que permite dar la vuelta al principio de exclusión en este caso. De hecho, este proceso puede repetirse muchas veces, pues existe un gran número de orbitales atómicos con prácticamente la misma energía. Son estas *uniones no saturadas* las que producen los cristales metálicos, en los que cada átomo está ligado a sus vecinos, al compartir cada electrón de valencia con varios de ellos. En particular, esto es lo que permite que cargas adicionales (electrones adicionales) puedan moverse de átomo en átomo con gran facilidad, dando a los metales sus propiedades eléctricas características.

Es un hecho experimental que las moléculas tienen una estructura espacial bien definida. Por ejemplo, la molécula de H_2O es triangular, la de CO_2 es lineal, la de NH_3 es piramidal, etc. La teoría cuántica de la valencia nos permite explicar simplemente estas estructuras con el concepto de *valencia dirigida* asociada a los orbitales p. Para entender la idea, basta un ejemplo simple, que tomaremos como el del N. Los tres electrones p de valencia del N pueden describirse con la ayuda de tres orbitales linealmente independientes, los que denotaremos como p_x, p_y y p_z, y cuyas funciones de onda angulares están dadas por

$$\langle \theta, \varphi | p_x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-Y_1^1 + Y_1^{-1} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \operatorname{sen} \theta \cos \varphi, \tag{19.24a}$$

$$\langle \theta, \varphi | p_y \rangle = i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(Y_1^1 + Y_1^{-1} \right) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \varphi, \tag{19.24b}$$

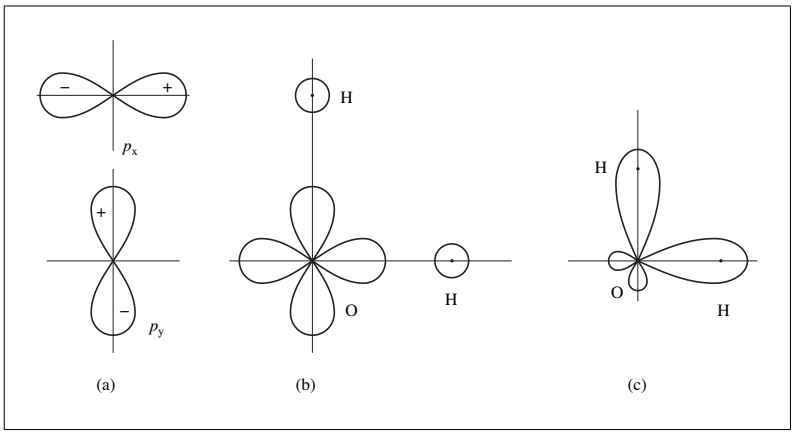

Figura 19.6. *Molécula del agua. En* (a) *se muestran esquemáticamente los orbitales atómicos p_x y p_y del O; en* (b) *se muestran los orbitales atómicos del O y de los dos átomos del H cuando están muy alejados entre sí (el traslapo es nulo). A distancias en que el traslapo es importante, los orbitales atómicos se combinan como se muestra en* (c) *para formar los orbitales moleculares. En la molécula de agua resultante los dos hidrógenos no se encuentran a* 90° *entre sí, pues la repulsión entre ellos eleva este ángulo hasta* 104.45°.

$$\langle \theta, \varphi | p_z \rangle = Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta. \qquad (19.24c)$$

Las direcciones en que la densidad de electrones tiene un máximo cuando su distribución espacial está dada por las ecuaciones (19.24) son mutuamente ortogonales. De aquí se sigue que las direcciones de las tres ligaduras producidas por estos electrones de valencia serán mutuamente ortogonales, puesto que el traslapo con los electrones de átomos que se acerquen en estas direcciones será máximo. En particular, la molécula NH_3 debe tener estructura piramidal con ángulo de 90° entre las ligaduras. El experimento muestra que este ángulo es de 107.3°; la diferencia se explica por la repulsión electrostática entre los átomos de H que se encuentran en la base de la pirámide.

El principio de máximo traslapo usado en la explicación anterior está a la base de toda la estereoquímica. Lo aplicaremos como segundo ejemplo a la molécula del agua. Los dos electrones periféricos $2p$ del oxígeno se encuentran en orbitales ortogonales, como, por ejemplo, p_x y p_y, por lo que las ligaduras con los H serán máximas a lo largo de estas direcciones, como se ilustra en la figura 19.6, en la que se muestran los orbitales atómicos p_x y p_y del O y los orbitales atómicos s de los H que dan lugar a los orbitales moleculares del agua. Si se toma en cuenta el efecto que la presencia de los electrones $2s$ tiene sobre la molécula, utilizando como orbitales no estados pares p, sino combinaciones lineales ortogonales de estados s y p, tales que minimicen la energía del sistema ligado (procedimiento llamado de hibridización de los orbitales atómicos, propuesto por L. Pauling), se obtiene que los orbitales hibridizados forman entre sí un ángulo de 109.6°. La discrepancia que aún persiste con el experimento (104.45°) se debe al hecho de que los electrones $2s$ no son enteramente equivalentes a los $2p$ por tener menor energía, lo que implica que

debe hacerse sólo una hibridización parcial, que haga que los orbitales moleculares sean más del tipo p que s. El procedimiento de hibridización es esencial, por ejemplo, para explicar por qué las cuatro valencias del carbono son enteramente equivalentes, pese a que la configuración que las produce es $2s2p^3$, pues con el electrón s y los tres electrones p se forman cuatro orbitales híbridos sp^3 en estructura tetragonal, con ángulo entre las ligaduras de 109.6°. Ésta es precisamente la estructura del metano CH_4.

Para terminar esta sección es conveniente señalar que debido a las grandes dificultades del tema, hasta la fecha no existe una teoría satisfactoria de la ligadura covalente de moléculas complejas, por lo que a veces es necesario restringirse a consideraciones cualitativas. Por otra parte, las leyes cuánticas deben completarse en la descripción de estos sistemas con elementos adicionales que tomen en cuenta la influencia de las propiedades específicas de los compuestos en consideración.

*19.4. Efectos del movimiento nuclear en moléculas diatómicas

Vamos a prestar atención ahora a algunos de los efectos del movimiento de los núcleos de una molécula. Escribimos la ecuación de Schrödinger en la forma

$$[\hat{T}_r + \hat{T}_R + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \tag{19.25}$$

donde $\hat{T}_r$ es la energía cinética total de los electrones, $\hat{T}_R$ la de los núcleos y $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la energía potencial total, que incluye las repulsiones entre núcleos, las atracciones entre éstos y los electrones, y las repulsiones entre los últimos; se desprecia todo otro efecto en este análisis. Para hacer un tratamiento perturbativo del problema, consideramos fijos los núcleos (todas las R son constantes), por lo que la ecuación de Schrödinger se reduce a

$$[\hat{T}_r + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})]\psi_n = \mathcal{E}_n(\mathbf{R})\psi_n. \tag{19.26}$$

Emplearemos un método de aproximación sugerido por M. Born y J. R. Oppenheimer en 1927, que empieza por utilizar las soluciones de la ecuación (19.26) para desarrollar las soluciones de la ecuación (19.25) en la forma

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \varphi_m(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

(la suma puede incluir una integral, pues m puede tener valores discretos y continuos). Al sustituir esta expresión en la ecuación (19.25) y simplificar con la ayuda de (19.26), obtenemos

$$\sum_m [\hat{T}_R\varphi_m\psi_m + \mathcal{E}_m(R)\varphi_m\psi_m] = E\sum_m \varphi_m\psi_m.$$

Observamos ahora que

$$\hat{T}_R\varphi_m(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_m\hat{T}_R\varphi_m + \ \varphi_m\hat{T}_R\psi_m - \frac{\hbar^2}{M}(\nabla_R\varphi_m)\cdot(\nabla_R\psi_m), \tag{19.27}$$

donde M es la masa nuclear reducida (la mitad de la masa de cada núcleo para una molécula homonuclear). En la región cercana al equilibrio las funciones electrónicas ψ varían lentamente con R (véase la figura 19.2), por lo que los dos últimos términos de esta expresión son despreciables. Con esta aproximación, la ecuación anterior se reduce a

$$\sum_m \psi_m[\hat{T}_R\varphi_m + \mathcal{E}_m(R)\varphi_m] = E\sum_m \psi_m\varphi_m.$$

Al multiplicar por $\psi_n^\dagger$ e integrar sobre todas las variables electrónicas, queda finalmente una ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear:

$$\hat{T}_R\varphi_n + \mathcal{E}_n(R)\varphi_n = E\varphi_n. \tag{19.28}$$

Esta ecuación muestra que la energía electrónica $\mathcal{E}_n(R)$ del estado en consideración es el potencial que determina el movimiento nuclear. Como vimos, este potencial tiene una forma similar a la mostrada en la figura 19.2 y su dependencia del parámetro (o los parámetros) R es muy complicada. Debido a esto el estudio del movimiento nuclear con la ecuación (19.28) se hace aproximando $\mathcal{E}_n(R)$ con una función razonablemente construida, que reproduzca sus propiedades básicas y sea a la vez simple en términos matemáticos simple. Una aproximación muy conocida es la dada por el potencial de Morse (P. M. Morse, 1929):

$$\mathcal{E}(R) = -D + D\left[e^{-(R-R_0)/a} - 1\right]^2, \tag{19.29}$$

en donde D representa la energía de disociación y R_0 la distancia de equilibrio. El potencial de Morse no puede ser utilizado para investigar el comportamiento del sistema para R muy grande, pues en vez de la dependencia exponencial debería obtenerse el término de van der Waals R^{-6} (véase la ecuación (17.24)).

En la molécula diatómica —único problema que habremos de investigar en lo que sigue—, el movimiento relativo de los núcleos se da alrededor de la distancia de equilibrio R_0, mientras sea de pequeña amplitud. En estos casos, el potencial puede desarrollarse en serie de Taylor alrededor de la distancia de equilibrio, para la cual es mínimo, o $\mathcal{E}'(R_0) = 0$, y de (19.29) se sigue[7]

$$\mathcal{E}_n(R) = -D + \tfrac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2, \tag{19.30}$$

donde se usaron las abreviaciones (véanse los problemas 19.6 y 19.7)

$$D = -\mathcal{E}_n(R_0), \tag{19.31a}$$

$$M\omega_0^2 = \left(\frac{\partial^2\mathcal{E}_n}{\partial R^2}\right)_{R=R_0}. \tag{19.31b}$$

Al aproximar hasta términos de segundo orden inclusive en la ecuación (19.28) obtenemos:

$$\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\varphi + [E + D - \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2]\varphi = 0. \tag{19.32}$$

Esta ecuación muestra que el sistema nuclear puede realizar dos movimientos independientes: una rotación como cuerpo rígido (tema que se estudió en la sección 13.2),

[7] En la sección 13.9 se determina el espectro para el potencial de Morse.

y vibraciones alrededor de la distancia de equilibrio R_0 de frecuencia característica ω_0 determinada por la energía electrónica y dada por la ecuación (19.31b). Como el potencial es central, podemos escribir de inmediato la ecuación radial que satisface la función $u(R) = R\varphi(R)$:

$$\frac{d^2u}{dR^2} + \frac{2M}{\hbar^2}\left[E + D - \frac{1}{2}M\omega_0^2(R - R_0)^2 - \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2MR^2}\right]u = 0, \tag{19.33}$$

en donde L es el momento angular de la rotación rígida de la molécula. Ahora es conveniente pasar de la variable R a la variable $r = R - R_0$; en el término centrífugo podemos aproximar $R^{-2} = (R_0 + r)^{-2} \simeq R_0^{-2}$, con lo que (19.33) se reduce a la ecuación de un oscilador armónico:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{2M}{\hbar^2}\left[E + D - \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2MR_0^2} - \frac{1}{2}M\omega_0^2 r^2\right]u = 0. \tag{19.34}$$

Cuando se realizan tanto el movimiento rotacional como el vibracional de la molécula, la energía es

$$E = -D + \hbar\omega_0\left(K + \tfrac{1}{2}\right) + B\hbar L(L+1), \quad (K = 0, 1, 2, \ldots) \tag{19.35}$$

en donde el parámetro B, que depende del momento de inercia I de la molécula, está dado por

$$B = \frac{\hbar}{2MR_0^2} = \frac{\hbar}{2I}. \tag{19.36}$$

La molécula se disocia cuando $E > 0$; esto significa que cada molécula posee sólo un número finito de niveles discretos de energía, aquellos que satisfacen la desigualdad

$$\hbar\omega_0\left(K + \tfrac{1}{2}\right) + B\hbar L(L+1) \geq D.$$

Desde la perspectiva física, esta limitación viene del hecho de que si la molécula gira con momento angular muy alto, la fuerza centrífuga supera las fuerzas de amarre y la molécula se rompe; o bien, si la vibración es demasiado grande ($K \gg 1$) los átomos se separan demasiado, desligándose. A partir de la ecuación (19.35) vemos que la energía de la molécula se puede expresar como la suma de una contribución electrónica, una vibracional y una rotacional:

$$E = E_{\text{elect}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}, \tag{19.37}$$

en donde

$$E_{\text{rot}} \ll E_{\text{vib}} \ll |E_{\text{elect}}| = D. \tag{19.38}$$

Para confirmar estas desigualdades, procedemos como sigue. Sea a una dimensión característica de la molécula; la energía cinética de los electrones es al menos del orden de la exigida por las desigualdades de Heisenberg, $p^2/2m \sim \hbar^2/2ma^2$. Luego podemos estimar la energía electrónica $E_{\text{elect}} = \mathcal{E}(R_0)$ en la cantidad

$$|E_{\text{elect}}| \sim \frac{\hbar^2}{ma^2}. \tag{19.39a}$$

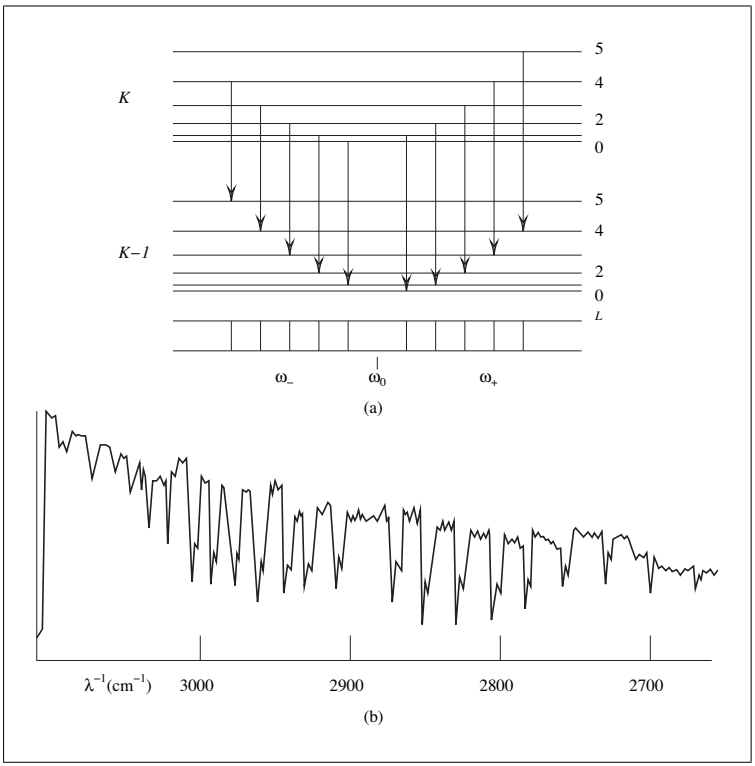

Figura 19.7. *Espectro vibracional-rotacional de una molécula diatómica. En* (a) *se muestra la estructura básica del espectro como una sucesión de líneas equidistantes, en la que falta la línea que corresponde a la frecuencia* ω_0*, pues la transición* $\Delta l = 0$ *está prohibida. En* (b) *se muestra una curva de absorción de radiación electromagnética por moléculas de HCl (la abscisa corresponde a la inversa de la longitud de onda,* $\lambda^{-1} = \omega/2\pi c$*), en la cual se observa que no aparece la línea con frecuencia* ω_0*. Los dobles picos en los mínimos se deben a la presencia de dos isótopos de Cl.*

Con esta estimación podemos escribir $\partial^2\mathcal{E}/\partial R^2 \sim \hbar^2/ma^4$, por lo que, con ayuda de la ecuación (19.31*b*), obtenemos

$$E_{\text{vib}} \sim \hbar\omega_0 \sim \sqrt{\frac{m}{M}}|E_{\text{elect}}|. \tag{19.39b}$$

Finalmente, escribimos

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{Ma^2} = \frac{m}{M}\frac{\hbar^2}{ma^2} = \frac{m}{M}|E_{\text{elect}}|. \tag{19.39c}$$

Estos resultados confirman la relación (19.38).

El espectro de emisión vibracional-rotacional queda determinado por el hecho de que durante las transiciones el número cuántico vibracional K debe reducirse (en la unidad), pero L puede aumentar ($L \to L+1$) o disminuir ($L \to L-1$), ya

que de cualquier manera el sistema se desexcita debido a la energía vibracional perdida; por lo tanto, las frecuencias radiadas son

$$\omega^{\pm} = \frac{E(K,L) - E(K-1, L \pm 1)}{\hbar} = \omega_0 + \begin{cases} -2B(L+1) \\ +2BL \end{cases} \tag{19.40}$$

Este espectro tiene dos ramas simétricamente colocadas a los lados de la frecuencia ω_0 de vibración, como se muestra en la figura 19.7*a*. Su estudio experimental (en moléculas como el CO, HCl, etc.) permite determinar algunas propiedades moleculares, como los momentos de inercia, la composición isotópica de los núcleos, etc. (véase el problema 19.9).

Una molécula diatómica puede presentar espectros en el visible mucho más complicados que los que hemos derivado, que consisten en bandas luminosas más o menos anchas (*espectro de bandas*), que suelen estar formadas por un número muy grande de líneas muy juntas que se inician bruscamente en cierta frecuencia, pero cuya intensidad decae suavemente en el otro extremo de la banda, donde el espectro es difuso. Es posible explicar el origen de estos espectros como debido a transiciones moleculares cuando uno de los átomos se encuentra en un estado excitado; debido a la relación (19.38), el espectro es controlado en este caso esencialmente por la transición electrónica. El tratamiento de este complejo problema se simplifica considerablemente si se introduce el *principio de Franck y Condon* (J. Franck, 1925; E. U. Condon, 1926). Este principio establece que, por la gran diferencia de las masas nuclear y electrónica, durante el tiempo en que se realiza la transición electrónica, los núcleos prácticamente no se mueven (véase el problema 19.5). Una vez que se ha realizado la transición electrónica, las fuerzas de amarre cambian y con ello también la distancia internuclear, lo que modifica el momento de inercia de la molécula; este cambio puede excitar los estados vibracionales y rotacionales por intercambio de energía. Si en un principio la molécula se encuentra en un estado con energía E_i dada por

$$E_i = E_n + E_K + E_L \tag{19.41}$$

y pasa al estado con energía final E_f

$$E_f = E_{n'} + E_{K'} + E_{L'} \tag{19.42}$$

debido a que un electrón atómico pasa del estado n al estado $n' < n$, según (19.38) tanto K' como L' pueden aumentar o disminuir su valor:

$$K' = K \pm 1, \quad L' = L \pm 1. \tag{19.43}$$

El cambio en el momento de inercia de la molécula significa que el parámetro B en la ecuación (19.36) adquiere un nuevo valor B'; para concretar, en lo que sigue supondremos que $B' < B$. Tomando en cuenta todos estos elementos, la frecuencia emitida durante la transición resulta

$$\omega = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \pm \omega_0 + \omega_{LL'}, \tag{19.44}$$

$$\omega_{LL'} = BL(L+1) - B'L'(L'+1). \tag{19.45}$$

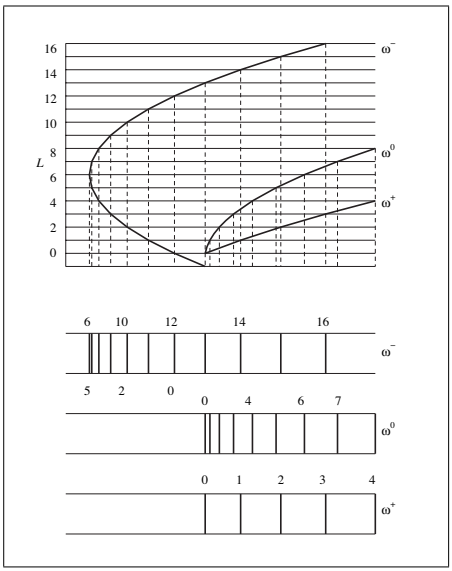

Figura 19.8. *Estructura del espectro de bandas de una molécula diatómica. Se muestran por separado las líneas debidas a cada una de las tres bandas, usualmente llamadas positivas o R, negativas o P y cero o Q.*

Si para simplificar escribimos

$$\omega_1 = \frac{E_n - E_{n'}}{\hbar} \pm \omega_0, \tag{19.46}$$

la ecuación (19.44) muestra la existencia de tres ramas con frecuencias

$$\omega^+ = \omega_1 + \omega_{LL-1} = \omega_1 + (B - B')L^2 + (B + B')L, \tag{19.47a}$$

$$\omega^0 = \omega_1 + \omega_{LL} = \omega_1 + (B - B')L(L + 1), \tag{19.47b}$$

$$\omega^- = \omega_1 + \omega_{LL+1} = \omega_1 + (B - B')(L + 1)^2 - (B + B')(L + 1). \tag{19.47c}$$

La primera rama corresponde a las transiciones hacia menores niveles rotacionales, y la tercera, hacia niveles mayores. La segunda se genera cuando no se producen transiciones entre niveles rotacionales y se debe exclusivamente a los cambios en el momento de inercia molecular. Estas tres ramas se muestran en la figura 19.8 como función de la frecuencia y el momento angular L. El espectro de bandas de la molécula se obtiene como la superposición de las líneas rotacionales con frecuencia $\omega_{LL'}$ sobre la línea de frecuencia ω_1, lo que produce un borde muy preciso a la izquierda y difuso a la derecha, en correspondencia con los datos obervacionales.[8]

Aparte de estos espectros discretos se observan bandas continuas, que son el resultado de transiciones entre estados, uno de los cuales está en el continuo. Pueden ocurrir, por ejemplo, cuando se produce ionización o disociación de una molécula.

Los resultados anteriores nos permiten entender el comportamiento del calor específico de los gases diatómicos. Cada molécula de un gas diatómico posee seis grados de libertad (tres traslacionales, dos rotacionales y uno vibracional). Según la termodinámica clásica, cada grado de libertad contribuye al calor específico por molécula con la cantidad $k/2$ (k es la contante de Boltzmann), por lo que

[8] En el caso $B' > B$ el espectro se invierte.

aparentemente el gas diatómico debería tener el calor específico por molécula igual al de un sólido (véase la ecuación (1.18) y su discusión):

$$c_V = 3k.$$

Sin embargo, el experimento muestra que muchos gases diatómicos (por ejemplo, H_2) poseen el calor específico $5k/2$, resultado que la teoría clásica es incapaz de explicar. Cuánticamente, la explicación es simple. Supóngase que la energía media $3kT/2$ asociada al movimiento traslacional de la molécula es menor que la diferencia de energías entre dos niveles vibracionales adyacentes. En este caso las colisiones entre moléculas debidas a la agitación térmica no pueden excitar los modos vibracionales y la molécula se comporta como un cuerpo rígido, que posee sólo cinco grados de libertad; en otros términos, las vibraciones se encuentran congeladas y el calor específico vale solo $5k/2$. La temperatura a la cual se descongelan los modos vibracionales es evidentemente

$$\tfrac{3}{2}kT_{\text{vib}} = \hbar\omega. \tag{19.48}$$

Al sustituir en esta expresión el valor de la frecuencia vibracional del H_2, se encuentra que $T_{\text{vib}} \sim 10^3$ K, mientras que para el Cl_2 las vibraciones contribuyen ya a temperatura ambiente. Estos resultados ($c_V = 5k/2$ y $3k$, respectivamente) se encuentran en concordancia con el experimento.

En forma análoga podemos definir una temperatura umbral (de descongelamiento) de las rotaciones mediante la ecuación

$$\frac{3}{2}kT_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I}. \tag{19.49}$$

Para toda temperatura inferior a T_{rot} la molécula diatómica se comportará con sólo tres grados (traslacionales) de libertad, es decir, como monoatómica con calor específico $3k/2$. Para el hidrógeno, por ejemplo, $T_{\text{rot}} \sim 50$ K. Si, además, tomamos en cuenta que a bajas temperaturas la estadística del sistema es cuántica y no clásica, por lo que debemos usar la teoría cuántica del calor específico, la que predice que c_V tiende a cero con la temperatura (como se vio en la sección 1.3), obtenemos que el carácter general de la curva de calor específico por molécula de un gas diatómico debe ser similar al mostrado en el figura 19.9, en la que θ (la llamada temperatura de Debye) es un parámetro característico del gas. También estas predicciones son confirmadas por los datos observacionales.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 19.1. *Con base en consideraciones cualitativas, discuta las reglas de selección del momento angular rotacional de moléculas diatómicas homonucleares.*

Solución. Las eigenfunciones del hamiltoniano son simétricas o antisimétricas respecto del centro geométrico de la molécula, por lo que la densidad de electrones es simétrica; en consecuencia, una molécula homonuclear no posee momento dipolar eléctrico. De este resultado fundamental se sigue que no hay transiciones dipolares eléctricas en estas moléculas, por lo que el espectro de radiación básico es producido

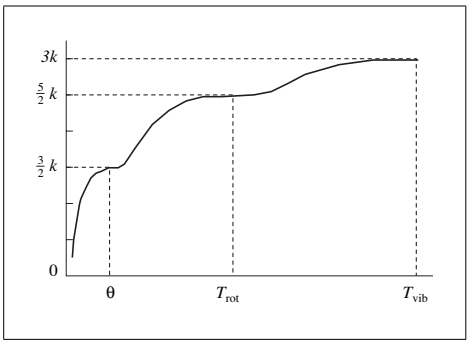

Figura 19.9. *Dependencia del calor específico de un gas diatómico con la temperatura. θ es la temperatura de Debye, característica del material. Se ha supuesto que $\theta < T_{rot}$.*

por transiciones dipolares magnéticas o cuadrupolares eléctricas, cuyas reglas de selección para L son $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$. Pero es posible eliminar la regla $\Delta L = \pm 1$ a partir de las siguientes consideraciones. La simetría de la función de onda molecular *total,* que incluye los espines nucleares, queda definida por las reglas de máxima simetrización; como durante las transiciones moleculares los espines no son afectados (los acoplamientos espín-órbita y espín-espín son despreciables), la simetría de la función orbital no puede cambiar, lo que exige que se preserve la paridad de L. Luego las transiciones radiativas pueden involucrar sólo cambios pares en L. Luego $\Delta L = 0, \pm 2$ son las reglas de selección solicitadas.

Problema ilustrativo 19.2. *Discuta cualitativamente los efectos del espín nuclear en las moléculas diatómicas homonucleares. Aplique los resultados al caso de la molécula de hidrógeno.*

Solución. Si los núcleos son bosones, la función de onda total debe ser simétrica. Como la simetría de la parte orbital está dada por su paridad y ésta a su vez por la paridad del momento angular L (véase la ecuación (12.55)), cuando L es par, la función espinorial nuclear debe ser simétrica y cuando L es impar, antisimétrica. Si los núcleos son fermiones, se obtiene el resultado opuesto. Por lo tanto, el valor del espín nuclear total desempeña un papel esencial en la determinación de los estados rotacionales permitidos. Tomemos el caso particular en que cada núcleo tiene espín nulo. En tal caso, la función de onda espinorial nuclear es simétrica, por lo que la función orbital también será simétrica, y la mitad de los estados rotacionales de la molécula quedan prohibidos, es decir, no se realizan. Esto significa, por ejemplo, que en el espectro de rotación-vibración de moléculas homonucleares (O_2, etc.) faltarán líneas alternadas.

El caso particular de la molécula H_2 es interesante, pues sus núcleos son fermiones de espín $1/2$, los que pueden combinarse simétricamente para formar tres estados de espín total 1, o antisimétricamente para formar un estado de espín total 0. Estas dos variedades de hidrógeno se llaman ortohidrógeno y parahidrógeno, respectivamente, y coexisten a temperatura ambiente, en una mezcla que posee tres partes de ortohidrógeno por una de parahidrógeno. Sin embargo, si se baja la temperatura en presencia de un catalizador (como el carbono, que permite la disociación y recombinación sucesiva del H_2 en una forma más estable), el porcentaje de parahidrógeno en la mezcla en equilibrio se eleva, hasta que a temperatura cero todo el gas se transforma en parahidrógeno. Esto es consecuencia de que a bajas temperaturas

sólo se puede realizar el estado rotacional $L = 0$, que ocurre sólo en la forma parahidrógeno. Este parahidrógeno es sumamente estable y puede conservarse por varias semanas a temperatura ambiente, debido a la pequeñez de las interacciones que involucran los espines nucleares. Las diferencias en varias de sus características físicas (conductividad térmica, propiedades ópticas, energía de disociación, etc.) permiten distinguir experimentalmente una forma de la otra del H_2.

Problemas

19. 1. Calcule con detalle la función $S(R)$ que aparece en la ecuación (19.12), siguiendo el procedimiento mostrado en el texto.

19. 2. Realice los cálculos intermedios para obtener la ecuación (19.20).

19. 3. Derive el valor esperado de $\hat{H}$ dado por la ecuación (19.23) y muestre que tiene el comportamiento discutido.

19. 4. A grandes distancias el potencial de enlace de la molécula H_2 decrece exponencialmente (véase la ecuación (19.20)), mientras que las fuerzas de van der Waals decrecen como R^{-7} (véase la ecuación (17.24)). ¿Cuál es la razón de esta aparente disparidad?

19. 5. Utilizando las relaciones (19.39) y haciendo suposiciones razonables, determine el orden de magnitud del desplazamiento nuclear durante el tiempo que permanece en una transición electrónica y muestre que la conclusión legitima el principio de Franck y Condon.

19. 6. Para calcular la energía de una molécula diatómica se usó en el texto la aproximación de oscilador armónico (ecuación (19.30)). Esta aproximación es satisfactoria sólo para valores no muy grandes de los números cuánticos vibracional K y rotacional L. Determine las correcciones a la ecuación (19.35) en caso de que se tomen en cuenta los términos de tercero y cuarto orden en el desarrollo de $\mathcal{E}(R)$ dado por la ecuación (19.30). Compruebe que ambas correcciones son del mismo orden y determine cuándo son importantes.

19. 7. Determine los coeficientes del desarrollo de la energía electrónica $\mathcal{E}(R)$ cuando ésta se modela con el potencial de Morse

$$\mathcal{E}(R) = D[e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a}],$$

hasta cuarto orden, inclusive.

19. 8. Determine el orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación emitida durante una transición vibracional $K = 1 \rightarrow K = 0$ en una molécula de LiH. Suponga que la distancia de equilibrio de los átomos de una molécula diatómica es similar a la distancia entre átomos en un cristal de la misma sustancia. *Observación:* la latiz del LiH es cúbica y el cristal tiene densidad aproximada de $0.83\,\mathrm{g/cm^3}$.

(*Solución:* $\lambda \sim 1.8 \times 10^{-3}\,\mathrm{cm}$)

19. 9. En la figura 19.7*b* se muestra el espectro de absorción del vapor de HCl en el cercano infrarrojo; con su ayuda, muestre que la distancia de equilibrio entre los átomos H y Cl de esta molécula es del orden de $1.3 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}$.

Problemas adicionales

19. 1. Calcule el cociente de las diferencias de energía entre los dos primeros niveles rotacionales y entre los dos primeros niveles vibracionales para la molécula HF. El momento de inercia de esta molécula es igual a $1.35\times10^{-40}\,\mathrm{g\cdot cm^2}$ y para la frecuencia de vibración se tiene $\Delta\nu = 3987\,\mathrm{cm^{-1}}$.

19. 2. Determine la energía de disociación de la molécula D_2, a partir del hecho de que la energía de disociación y la energía mínima de vibración de la molécula H_2 valen 4.46 eV y 0.26 eV, respectivamente.

19. 3. Demuestre que no existe la molécula He_2^{3+}.

19. 4. Una descripción empírica del potencial de la molécula de NaCl es

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + Ae^{-R/a},$$

donde R es la distancia internuclear. La distancia internuclear de equilibrio es 2.5 Å y la energía de disociación es 3.6 eV. Explique el significado físico de A y a y determine el valor de A y de a/R_0.

19. 5. Compare los niveles rotacional y vibracional de una molécula de HCl determinados con el potencial

$$V(r) = 4\alpha\left[\left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^{6}\right], \quad \alpha = 3.1 \times 10^{-12}\,\text{eV}, \quad d = 3.3\,\text{Å}.$$

Sugerencia: Dado que la posición de equilibrio r_0 depende débilmente del momento angular, puede desarrollarse el potencial efectivo alrededor de r_0. Es conveniente introducir $b = \hbar^2/md^2$ y expresar el potencial en términos de b y de $x_0 = r_0/d$.

19. 6. La frecuencia de vibración de la molécula de CO en su estado más bajo es $\nu_0 = 2 \times 10^{13}$ Hz. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación emitida en la excitación vibracional más baja? ¿Cuál es la probabilidad de que el primer estado vibracional esté excitado? Compare el resultado con la probabilidad de que la molécula de CO esté en su estado base vibracional cuando la temperatura es 300 K.

19. 7. El hamiltoniano de un cuerpo rígido que gira está dado por

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{2I'_\alpha}\left(\hat{L}'_\alpha\right)^2,$$

donde $\hat{L}'_\alpha$ es una componente del momento angular en el marco de referencia rotante. Determine los eigenvalores de $\hat{H}$ para una molécula diatómica. *Sugerencia:* $[\hat{L}'_\alpha, \hat{L}'_\beta] = -i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\hat{L}'_\gamma$; introduzca $\hat{L}_\alpha = -\hat{L}'_\alpha$ y utilice la simetría rotacional del hamiltoniano.

19. 8. Demuestre que el operador del cuadrado del momento angular total de una molécula diatómica puede escribirse en la forma

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = -\left[\frac{1}{\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi} - i\hat{M}_\varsigma\cos\theta\right)^2\right] + \hat{M}_\xi^2.$$

19. 9. Establezca la relación que se da entre el espín total de los núcleos de una molécula de D_2 que se encuentra en un estado Σ, y los posibles valores del número cuántico rotacional.

20. Teoría de la dispersión

20.1. Amplitud y sección de dispersión elástica

Hemos podido utilizar con éxito la ecuación de Schrödinger para describir los sistemas atómicos y moleculares porque conocemos con gran detalle la teoría de las interacciones electromagnéticas, lo que determina el hamiltoniano de interacción en cada caso. Sin embargo, si queremos aplicar esta ecuación a la descripción de sistemas nucleares o, más en general, a la interacción entre partículas elementales —suponiendo que sea aún válida para tales niveles de organización de la materia—, la primera dificultad severa con que nos tropezamos es que las interacciones entre ellas no son necesariamente electromagnéticas[1] y no disponemos aún de una teoría acabada de tales interacciones. Luego un problema fundamental de la física contemporánea es, precisamente, estudiar estas interacciones características de las partículas elementales y desarrollar su teoría.[2] Por el carácter microscópico de los corpúsculos básicos, el único método de exploración que hay para investigar la estructura de sus interacciones y su dependencia de los diversos parámetros (tipo de partículas involucradas, energía, momento orbital, espines, distancias relativas, etc.) consiste en el bombardeo de unas por otras y el subsecuente análisis de los resultados de la interacción ocurrida en circunstancias controladas. Por ejemplo, éste fue el método utilizado por Rutherford en los trabajos que culminaron con el establecimiento del modelo atómico planetario. Este ejemplo es importante porque muestra que mediante experimentos de dispersión de partículas por blancos conocidos podemos no sólo averiguar la naturaleza y particularidades de la interacción, sino también, lo que es muy importante, determinar la *estructura* de los elementos involucrados en el proceso dispersivo. Así, por ejemplo, se hizo posible averiguar la estructura electromagnética de los nucleones, bombardeándolos con partículas cargadas.

Las observaciones anteriores son justificación suficiente para estudiar con detenimiento la teoría de Schrödinger para el caso dispersivo, es decir, cuando el espectro

[1] Las interacciones fundamentales conocidas son cuatro: las llamadas fuertes (o nucleares) y las débiles, además de las electromagnéticas y las gravitatorias. La física clásica conoció sólo las dos últimas.

[2] Mucho se ha avanzado en este problema, en medida muy importante gracias a los métodos proporcionados por la teoría de la dispersión que se estudia en este capítulo. A la fecha, existe el llamado *modelo estándar,* que es una teoría general que cubre todas las interacciones, salvo las gravitatorias. La investigación con miras a integrar esta última en una teoría general de los campos y la materia es tema de gran actividad actual; un ejemplo en esta dirección es la teoría de *supercuerdas* y sus generalizaciones.

es continuo, lo que usualmente corresponde a energía total positiva del sistema. Desde el punto de vista físico, la situación general por estudiar es la siguiente. Un haz de partículas, con momento y energía controlados y conocidos, es lanzado contra un blanco de estructura (posiblemente) conocida (una delgadísima placa depositada sobre una base adecuada, un gas, un cristal, etc.), que se encuentra generalmente en reposo en el laboratorio.[3] Debido a las colisiones que se producen en el blanco, las partículas de bombardeo (que son independientes entre sí, porque la baja densidad del haz) son dispersadas y salen del blanco en todas las direcciones posibles.[4] En general, pueden ocurrir dos tipos de situación: las partículas son dispersadas con la misma energía con que incidieron (éstas son las colisiones elásticas) o bien tienen lugar procesos inelásticos (excitación o ionización del blanco, transformación de unas partículas en otras, etc.). Independientemente del proceso, las partículas que emergen como resultado de la interacción son recibidas por detectores adecuados colocados muy lejos de la región de interacción (en lo que llamaremos la región asintótica), los que registran cada partícula que incide sobre ellos (en forma de trazas en una película fotográfica o en una cámara de niebla o de burbujas, o como emisión luminosa en un cristal de centelleo, etc.). Con frecuencia, a partir de las propiedades del registro pueden inferirse algunas de las propiedades de la partícula registrada (masa, carga, momento, energía, etc.), además del dato obvio sobre el número medio de partículas que incide en cada cm^2 del detector cada segundo. Éstos son los datos que el experimentador proporciona y que constituyen el material para el ulterior análisis teórico del problema.

Lo primero que conviene observar es que la descripción del experimento se realiza naturalmente en un sistema de coordenadas ligado al laboratorio, en el cual el blanco se encuentra (usualmente) en reposo (éste es el llamado sistema L o de laboratorio), mientras que la descripción teórica se realiza más simplemente en el sistema de referencia en que el centro de masa del sistema físico completo se encuentra en reposo (sistema CM o centro de masa), ya que el movimiento uniforme del CM resulta irrelevante. Cuando la partícula bombardeada es muy masiva en comparación con el proyectil (por ejemplo, núcleos atómicos bombardeados por electrones), ambos sistemas de referencia son casi coincidentes, pues el CM permanece en todo momento muy cerca del blanco, confundiéndose prácticamente con él. Sin embargo, y como sucede a menudo, cuando las masas de blanco y proyectil son comparables, las dos descripciones difieren sustancialmente. Por ejemplo, de la cinemática de la colisión entre dos partículas se sigue que, si definimos los ángulos de dispersión como θ_L en el sistema L y como θ_{CM} en el sistema CM (véase la figura 20.1), entre ellos existe la siguiente relación (véase el problema 20.1):

$$\operatorname{tg}\theta_{1_L} = \frac{\operatorname{sen}\theta_{CM}}{\cos\theta_{CM} + m_1/m_2}. \tag{20.1}$$

Esta fórmula muestra que en efecto los ángulos de dispersión medidos en ambos sistemas son prácticamente iguales si $m_1/m_2 \ll 1$, pero que si esta condición no se cumple, ellos pueden ser muy diferentes. Por ejemplo, la dispersión hacia atrás

[3] Existen excepciones a esta regla. Por ejemplo, en los anillos de colisión se tienen dos haces que son acelerados en direcciones opuestas; en un momento oportuno se les hace coincidir y colisionar de frente. Este dispositivo eleva considerablemente la energía disponible para la reacción al eliminar la energía gastada en acelerar el centro de masa.

[4] En vez del término *dispersión* algunos autores emplean el de *difusión*.

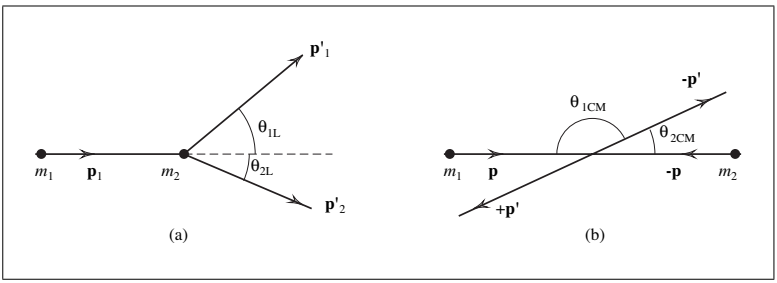

Figura 20.1. *Colisión elástica entre las partículas 1 y 2, vista* (a) *desde el laboratorio y* (b) *desde el* CM *del sistema.*

en el sistema CM ($\theta_{CM} = 180°$) es equivalente a una desviación de 90° ($= \theta_L$) de la partícula incidente en el sistema de laboratorio, si $m_1/m_2 = 1$. Por otro lado, una parte de la energía disponible en el sistema L está asociada al movimiento del CM y no se utiliza en la dispersión. Esto hace que la energía de la colisión sea menor que la usada para acelerar las partículas según la fórmula (véase el problema 20.1):

$$E_{CM} = \left(1 - \frac{m_1}{M}\right) E_L, \quad M = m_1 + m_2. \tag{20.2}$$

Vemos que la pérdida puede ser sustancial para masas comparables. Un resultado muy importante es el que relaciona el número de partículas $n(\theta_{CM})$ que inciden por unidad de área por unidad de tiempo en un detector cuya apertura $d\Omega_{CM}$ y posición angular se definen en el sistema CM, con el correspondiente dato, pero definido en el sistema L, $n(\theta_L)$. Se obtiene (véase el problema 20.2)

$$n(\theta_L) = \frac{\left[1 + 2\dfrac{m_1}{m_2}\cos\theta_{CM} + \left(\dfrac{m_1}{m_2}\right)^2\right]^{3/2}}{1 + \dfrac{m_1}{m_2}\cos\theta_{CM}} n(\theta_{CM}). \tag{20.3}$$

En lo que sigue consideraremos el problema directamente en el sistema CM; para simplificar, omitiremos los índices CM, que quedan sobreentendidos.

En esta primera parte consideraremos sólo colisiones elásticas, por lo que las funciones de onda son eigenfunciones del hamiltoniano que corresponden a la energía E determinada por las condiciones del bombardeo. Introduciremos además algunas restricciones en el potencial de interacción. Por la ecuación (13.24) vemos que si el producto $V(r)u$ se anula en el infinito, entonces el comportamiento asintótico de la función radial u en el infinito es $u \sim e^{ikr}$, con $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ (véanse las ecuaciones (13.37) y (13.38)); este comportamiento asintótico se obtiene si nos restringimos a los potenciales que obedecen la condición $rV(r) \to 0$ cuando $r \to \infty$. Los potenciales que tienen esta propiedad son llamados *potenciales de corto alcance*. En lo subsecuente, V representará un potencial de corto alcance. Esto elimina del análisis, en particular, el potencial coulombiano, aunque tendremos oportunidad de reincorporarlo en nuestros resultados más adelante. Cuando la interacción se debe a un potencial de corto alcance, podemos considerar que tiene lugar totalmente en el

interior de una esfera de radio finito R, por lo que para distancias entre el proyectil y el blanco mayores que el *alcance* R, el movimiento es libre. En particular, tanto las partículas incidentes como las detectadas pueden considerarse como libres. En este caso, la energía cinética del movimiento relativo de las partículas libres es la energía total del sistema. Por otro lado, como sobre el blanco incide un haz de partículas que se mueven paralelamente antes de entrar a la región de interacción como se muestra en la figura 20.2*a*, el momento orbital respecto del origen (donde supondremos se origina la interacción) varía de una partícula a otra, por lo que la función de onda será una superposición de todos los estados posibles de momento orbital.[5]

Con base en la discusión precedente, la función de onda que describe el ensemble de las partículas dispersadas en la región asintótica ($r \to \infty$) puede escribirse como el producto de la función radial asintótica $R(r) = u(r)/r$ por una función de onda angular, que no es eigenestado del momento angular y que denotaremos con $f(\theta, \varphi)$. Usando la ecuación (13.37) escribimos entonces

$$\psi_{\text{disp}} = f(\theta, \varphi)\frac{u(r)}{r} = f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r} \quad (r \to \infty), \tag{20.4}$$

en donde $f(\theta, \varphi)$ es la *amplitud de dispersión* y (véase la ecuación (13.39)):

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad E > 0. \tag{20.5}$$

Puesto que el detector se coloca invariablemente muy lejos del blanco para garantizar que el proceso dispersivo se haya realizado en su totalidad, esta función de onda es la que tenemos que para calcular el número de partículas que son contadas, por lo que no necesitamos describir con más detalle el proceso de dispersión. La función de onda completa posee una componente adicional que corresponde a las partículas no dispersadas por el blanco, como puede verse en la figura 20.2*b*. Como éstas forman un paquete de partículas libres ψ_{inc}, podemos escribir la función de onda total lejos del blanco como

$$\psi = \psi_{\text{inc}} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{20.6}$$

Es posible simplificar considerablemente la descripción teórica si sustituimos el paquete ψ_{inc} de partículas incidentes por una onda plana cuya energía corresponde a la energía media del paquete, como se muestra en la figura 20.2*b*. Según esta última descripción, adoptando la normalización —convencional en este problema— que corresponde a una partícula incidente por unidad de volumen ($\rho_{\text{inc}} = 1$), podemos escribir ψ en la siguiente forma, colocando el eje Oz en la dirección de incidencia:[6]

$$\psi = e^{ikz} + f(\theta, \varphi)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{20.7}$$

[5] Omitimos por el momento las interacciones espinoriales, por lo que nos restringimos al caso de partículas sin espín. Más adelante veremos algunos efectos producidos por el espín.

[6] Para el estudio de la dispersión de fotones por átomos es necesario construir estados asintóticos correctos, que tomen en cuenta que la radiación y el átomo nunca se desconectan. Una referencia muy didáctica introductoria al tema es C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc y G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions. Basic Processes and Applications,* John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1992, §**B**III.2b.

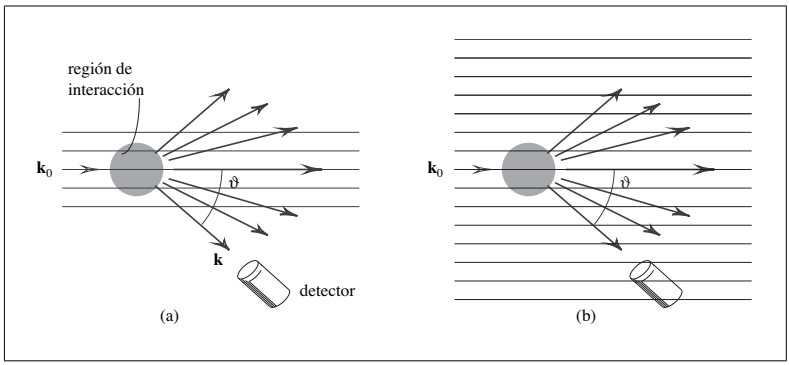

Figura 20.2. *Se muestra un típico problema de dispersión, visto desde el sistema del laboratorio. El blanco, colocado en el origen, produce un potencial de alcance finito R, es decir, es diferente de cero sólo dentro de un volumen de radio R centrado en el origen. En* (a) *se muestra la situación física, con el haz incidente de anchura limitada; en* (b) *se muestra la descripción teórica más simple posible, suponiendo que el haz incidente corresponde a una onda plana monocromática, es decir, que llena todo el espacio. Es claro que las partículas no dispersadas que inciden sobre el detector en este segundo caso no deben contarse, pues sólo son producto de la descripción.*

En esta expresión, el parámetro k en la onda plana es la magnitud del momento $\mathbf{k}_0$ de las partículas incidentes ($\mathbf{k}_0 = \hat{\mathbf{a}}_z k$); la k en la componente (onda esférica) dispersada es la magnitud del momento $\mathbf{k}$ de las partículas dispersadas, el que, para distancias muy grandes del blanco, está orientado esencialmente en la dirección de $\hat{\mathbf{a}}_r = \mathbf{r}/r$. Como se ha supuesto que la dispersión es elástica, ambas magnitudes coinciden, $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = k$; sin embargo, como estos vectores tienen diferentes direcciones, resulta que blanco y proyectil intercambian un momento $\mathbf{q}$ tal que

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} + \mathbf{q}. \tag{20.8}$$

La magnitud q del impulso transferido al blanco se determina fácilmente a partir de la figura 20.3, en donde θ es el ángulo de dispersión en el sistema CM; es obvio que

$$q = 2k \operatorname{sen} \frac{\theta}{2}. \tag{20.9}$$

Éste es el momento con que retrocede el blanco si se encuentra inicialmente en reposo.

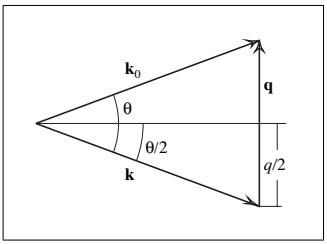

Figura 20.3. *El vector* $\mathbf{q}$ *representa el momento intercambiado entre el blanco y el proyectil.*

Para contar el número de partículas que inciden sobre un detector usamos la ecuación (20.7), pero no debemos considerar la contribución de la onda plana (véase la figura 20.2; los contadores nunca se colocan precisamente enfrente del blanco). Supóngase que el detector tiene un área (pequeña) dA; si está colocado a una gran distancia r del blanco y su apertura es $d\Omega$ esterradianes (véase la figura 20.4), se tendrá $dA = r^2\, d\Omega$. En el tiempo dt incidirán sobre el detector todas las partículas dentro del ángulo sólido $d\Omega$ que se encuentren

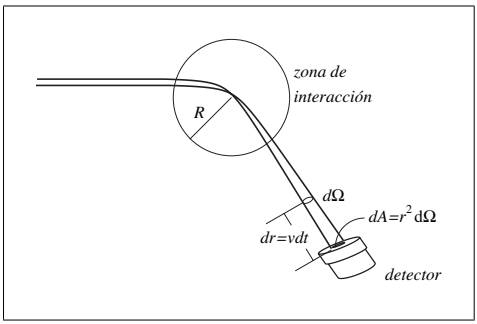

Figura 20.4. *Todas las partículas que se encuentran dentro del cilindro de volumen dV, cuya altura es $dr = v\,dt$ y cuya base es $r^2\,d\Omega$, incidirán sobre el detector dentro del intervalo de tiempo dt; r es la distancia del detector al centro dispersor, que tiene alcance R, con $R < r$.*

a una distancia no mayor que $dr = v\,dt$, en donde v es la velocidad media del flujo de partículas, $v = \hbar k/m$.

Como, por otra parte, la densidad de partículas dispersadas es $|\psi_{\text{disp}}|^2$, el número de partículas que inciden sobre el detector en el tiempo dt es

$$dn = \rho\,dV = |\psi_{\text{disp}}|^2\,dV = |\psi_{\text{disp}}|^2 r^2 v\,d\Omega\,dt.$$

El número de partículas contadas es ηdn, donde η es la eficiencia de conteo del detector; en lo sucesivo tomaremos $\eta = 1$, lo que normalmente está lejos de la realidad. Desde luego, el conteo depende no sólo del tiempo durante el cual se registran las partículas, sino también de cuántas se han enviado al blanco durante ese tiempo. Con el objeto de independizar el resultado final de estos elementos circunstanciales, se acostumbra dar el valor de dn con una normalización adecuada. Como el número de partículas que inciden sobre el blanco por unidad de área y unidad de tiempo es $j_{\text{inc}} = \rho_{\text{inc}} v_{\text{inc}} = \hbar k_0/m$ (recuérdese que se adoptó la normalización $\rho_{\text{inc}} = 1$), se acostumbra reportar la cantidad

$$d\sigma \equiv \frac{dn/dt}{j_{\text{inc}}}, \tag{20.10}$$

que es el número de partículas contadas en la unidad de tiempo por cada partícula que incide sobre la unidad de área del blanco en la unidad de tiempo (más brevemente: número de partículas detectadas en la unidad de tiempo por unidad de flujo incidente). La cantidad $d\sigma$ se llama *sección* (o *sección eficaz*) *diferencial de dispersión* pues tiene dimensiones de área,

$$\left[\frac{|\psi|^2\,dV}{\rho_{\text{inc}} v\,dt}\right] = \left[\frac{1}{\rho_{\text{inc}} v\,dt}\right] = L^3 L^{-1} T T^{-1} = L^2.$$

Al sustituir dn y $j_{\text{inc}} = \hbar k_0/m$ en la ecuación (20.10) y usar la ecuación (20.4), queda

$$d\sigma = |\psi_{\text{disp}}|^2 r^2 \frac{\hbar k}{m}\,d\Omega \frac{m}{\hbar k_0} = \frac{k}{k_0}|f(\theta,\varphi)|^2\,d\Omega. \tag{20.11}$$

Como estamos considerando sólo procesos elásticos, para los que se cumple que $k = k_0$, obtenemos para la sección diferencial la importante fórmula

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta,\varphi)|^2. \tag{20.12}$$

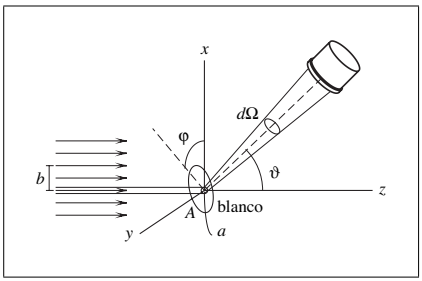

Figura 20.5. *La fracción $d\sigma$ de las partículas que inciden sobre el blanco de área A es dispersada sobre el detector. Alternativamente, las partículas que inciden sobre el área efectiva a del blanco son dispersadas sobre el detector. En este caso $a = d\sigma$ representa la sección eficaz de dispersión en la dirección del detector.*

Para asignar un sentido geométrico a esta área efectiva de dispersión, recurrimos a la figura 20.5. En ella, A representa el área del blanco, mientras que a representa el área efectiva de dispersión en la dirección (θ, φ), es decir, todas las partículas que caen sobre a son desviadas hacia el detector de apertura $d\Omega$. Si, por otra parte, N es el número de partículas que inciden sobre el blanco en un segundo, el flujo incidente es

$$j_{\text{inc}} = \frac{N}{A}.$$

Sea ahora n el número de partículas que inciden sobre el detector en un segundo; evidentemente se cumple, por la definición de a, que

$$\frac{n}{N} = \frac{a}{A},$$

o, si despejamos a

$$a = \frac{n}{N}A = \frac{n}{N/A} = \frac{n}{j_{\text{inc}}}.$$

Pero el cociente n/j_{inc} es precisamente la sección de dispersión dada por la ecuación (20.10). Por lo tanto, a coincide con la sección eficaz,

$$a = d\sigma. \tag{20.13}$$

20.2. Aproximación de Born

Para que la fórmula (20.12) sea útil es necesario determinar la amplitud de dispersión, lo que equivale a resolver la ecuación de Schrödinger, al menos para la región asintótica. Por fortuna, es posible resolver este problema empleando diferentes métodos, que, en general, no son equivalentes sino más bien complementarios, en la medida en que se aplican en condiciones diversas. En esta sección estudiaremos la llamada *aproximación de Born,* que es un método aplicable cuando la energía de colisión es grande o cuando el potencial dispersor es débil o, naturalmente, cuando se cumplen ambas condiciones. Con este propósito escribimos la ecuación de Schrödinger del problema,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\psi,$$

en la forma equivalente

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = \frac{2m}{\hbar^2}V\psi. \tag{20.14}$$

Es posible transformar esta ecuación diferencial en una ecuación integral mediante el simple expediente de considerar su lado derecho como una fuente $\rho(r)$, tal que

$$\frac{2m}{\hbar^2}V\psi = -4\pi\rho;$$

con ello, la ecuación (20.14) se transforma en una ecuación de Helmholtz con fuente,

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = -4\pi\rho. \tag{20.15}$$

Al comparar con las ecuaciones (4.50) y (4.51), vemos que la solución de esta ecuación puede escribirse en la forma

$$\psi_{\text{disp}}(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')\,d^3r' = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,d^3r', \tag{20.16}$$

en donde $G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ es la función de Green del operador ∇^2+k^2, es decir, es solución de la ecuación (4.56). Como vimos en la sección 4.6, la función de Green general de este problema es una suma con coeficientes arbitrarios de las funciones G_+ (ecuación (4.58)) y G_- (ecuación (4.59)). En nuestro caso hemos exigido que la solución dispersada asintótica tenga la forma de una onda esférica *saliente* e^{ikr}/r (véase la ecuación (20.4)), que es precisamente la forma de G_+. Por lo tanto, debemos tomar $G = G_+ = e^{ikR}/R$, donde $R = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$, con lo que se obtiene

$$\psi_{\text{disp}}(\mathbf{r}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,d^3r'. \tag{20.17}$$

Ésta es la ecuación integral requerida, que sustituye a la ecuación diferencial de Schrödinger más la condición de frontera (onda saliente en el infinito). A esta expresión debemos sumarle una solución arbitraria de la ecuación homogénea $(\nabla^2 + k^2)\psi = 0$. Para obtener la expresión (20.7) escogemos esta solución como e^{ikz}, lo que da:[7]

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,d^3r'. \tag{20.18}$$

El potencial dispersor es diferente de cero sólo dentro de su alcance R, que es muy pequeño respecto de la distancia r al detector, $R \ll r$. Por lo tanto, las integrales en (20.17) y (20.18) son diferentes de cero sólo en la región en que $r' \leq R \ll r$. Luego el denominador lo podemos escribir aproximadamente como $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \simeq r$, mientras que en el exponencial debemos ir un orden más allá en la aproximación y escribir (véase la figura 20.6):

[7] Es importante observar que la ψ que aparece en el integrando de la ecuación (20.18) es la completa. Para convencernos de ello, en la ecuación (20.14) tomamos ψ como la solución general; al sustituir, en el lado izquierdo obtenemos, tomando en cuenta que $(\nabla^2 + k^2)e^{ikz} = 0$,

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = (\nabla^2 + k^2)(e^{ikz} + \psi_{\text{disp}}) = (\nabla^2 + k^2)\psi_{\text{disp}},$$

mientras que el lado derecho se expresa en términos de ψ:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_{\text{disp}} = \frac{2m}{\hbar^2}V(e^{ikz} + \psi_{\text{disp}}).$$

De aquí se siguen los resultados del texto.

$$k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| = kr - k\hat{\mathbf{a}}_r\cdot\mathbf{r}' = kr - \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}', \quad |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \doteq r - \mathbf{r}'\cdot\hat{\mathbf{a}},$$

Con estas aproximaciones, la función de onda en la región asintótica puede escribirse en la forma

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}\int V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}\,d^3r'. \quad (20.19a)$$

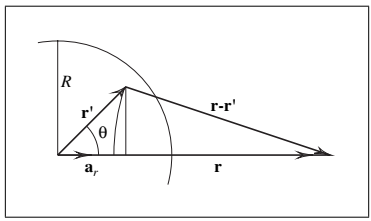

Figura 20.6. *Para $r' < R$ y $r \gg R$, $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ puede aproximarse como $r - \mathbf{r}'\cdot\hat{\mathbf{a}}_r$.*

Al comparar con la ecuación (20.7) obtenemos la siguiente expresión exacta, pero formal, para la amplitud de dispersión (suprimimos la prima de la variable de integración):

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3r. \quad (20.19b)$$

Así, hemos transformado el problema original en el de resolver la ecuación integral (20.19) para $\psi(r)$. Como normalmente no es posible hacer esto en forma cerrada, se acostumbra usar un método de iteración suponiendo que la ψ_{disp} es pequeña respecto de la ψ_{inc},[8] lo que será el caso cuando las partículas son muy energéticas y cruzan la región de interacción con gran rapidez, por lo que son poco desviadas de su trayectoria inicial por los centros dispersores, o bien cuando el potencial dispersor es débil o, en fin, cuando se dan ambas cosas. En estos casos podemos aproximar ψ en el integrando por

$$\psi(\mathbf{r}) \simeq e^{ikz} = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r}}$$

y obtener la función de onda asintótica

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ikr}}{r}\int V(\mathbf{r}')e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}\,d^3r', \quad (20.20)$$

en donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$ es el momento transferido definido en la ecuación (20.8). Esto da para la amplitud de dispersión en la primera aproximación de Born

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int V(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,d^3r. \quad (20.21)$$

Vemos que, hasta un factor numérico, en la primera aproximación de Born la amplitud de dispersión está dada por la transformada de Fourier del potencial dispersor.[9] La fórmula de Born (20.21) es muy útil y más adelante tendremos oportunidad de aplicarla al estudio de algunos problemas simples, pero importantes. Por el momento, la usaremos para extraer algunas conclusiones generales.

[8] Como orientación, piénsese en la luz que cruza el vidrio de una ventana; la mayor parte de ella pasa a través del vidrio y sólo un porcentaje pequeño (usualmente menos del 5 %) es reflejado, es decir, dispersado.

[9] También es posible obtener la expresión para la sección diferencial en la primera aproximación de Born directamente de los resultados de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. Para ello escribimos la densidad de estados finales, dada por la fórmula (17.101), en la forma (el

Consideremos primero el caso de un potencial periódico, que podemos escribir en la forma

$$V(\mathbf{r}) = \sum A_{\mathbf{n}} \exp 2\pi i \left[\frac{x}{a}n_1 + \frac{y}{b}n_2 + \frac{z}{c}n_3\right] = \sum A_{\mathbf{n}} \exp i\mathbf{g_n}\cdot\mathbf{r}. \qquad (20.22a)$$

Éste puede ser, por ejemplo, el potencial generado por una red cristalina con parámetros (a, b, c), similar al del modelo de Kronig y Penney expuesto en la sección 7.6, o cualquier otra estructura periódica de dimensiones atómicas; a su vez, $\mathbf{g_n}$ es la latiz recíproca de la estructura periódica, $\mathbf{g_n} = 2\pi\left(\frac{n_1}{a}\mathbf{i} + \frac{n_2}{b}\mathbf{j} + \frac{n_3}{c}\mathbf{k}\right)$. La amplitud de dispersión debida a este potencial se obtiene de la aplicación directa de la ecuación (20.21) y es

$$f(\theta,\varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\sum A_{\mathbf{n}} \int e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{g}_n)\cdot\mathbf{r}'}\, d^3r' = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\sum A_{\mathbf{n}}\delta\left(\mathbf{q}+\mathbf{g}_n\right). \qquad (20.22b)$$

Vemos que el momento transferido durante la interacción resulta cuantizado, y puede tomar únicamente los valores discretos

$$-\hbar\mathbf{q_n} = \hbar\left(\mathbf{k_n} - \mathbf{k}_0\right) = \hbar\mathbf{g}_n = 2\pi\hbar\left(\frac{n_1}{a}\mathbf{i} + \frac{n_2}{b}\mathbf{j} + \frac{n_3}{c}\mathbf{k}\right). \qquad (20.22c)$$

Concluimos que en la dispersión de electrones (o de corpúsculos cuánticos, más en general) por una estructura periódica, el momento transferido en la dirección de la periodicidad resulta cuantizado, como se mostró cuando se emplearon métodos más intuitivos en el problema ilustrativo 4.5. Este resultado fue formulado por vez primera por el físico estadounidense W. Duane en 1923, es decir, poco antes del advenimiento de la mecánica cuántica, como un principio derivado de las viejas reglas de cuantización. Incluso, algunos autores, como A. Landé, lo consideraron

índice a denota el estado inicial y b, el final):

$$d\rho = \frac{V m_b p_b}{8\pi^3\hbar^3}\, d\Omega.$$

Al sustituir en la fórmula general a primer orden, ecuación (17.61), para la probabilidad de transición por unidad de tiempo, obtenemos

$$dW = \frac{V m_b p_b}{4\pi^2\hbar^4}|V_{ba}|^2\, d\Omega.$$

En el presente caso el elemento de matriz del potencial dispersor debe tomarse entre estados de partícula libre, es decir

$$\mathbf{V}_{ba} = \frac{1}{L^3}\int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} V(\mathbf{r})\, d^3r,$$

en donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b$ es el momento transferido al blanco; al dividir entre el flujo incidente $j_{\text{inc}} = \frac{1}{V}(p_a/m_a)$, obtenemos la siguiente fórmula para la distribución angular

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m_a m_b}{4\pi^2\hbar^4}\frac{p_b}{p_a}|\ V_{ba}|^2.$$

En el caso de dispersión elástica antes considerado, m_a y m_b son iguales, así como p_a y p_b, y la fórmula anterior se reduce a la ecuación (20.11) con $f(\theta,\varphi)$ dada por (20.21) hasta un factor de fase. De esta manera concluimos que la primera aproximación de Born y el cálculo perturbativo a primer orden son equivalentes.

en su momento como el principio básico de cuantización, pero está obvio que debe vérsele como una consecuencia de la teoría de Schrödinger. También debe ser claro que lo que importa en la derivación anterior es la existencia de una periodicidad capaz de afectar el comportamiento de la materia, y no la naturaleza de tal periodicidad. Esto significa que diversas fuentes de periodicidad pueden dar lugar a la cuantización del momento intercambiado. Una alternativa muy interesante es la ofrecida por el fenómeno conocido como *efecto Kapitza-Dirac,* que consiste en la difracción de un haz molecular por una onda electromagnética estacionaria, es decir, el fenómeno inverso a la difracción de luz por una rejilla.

Retornando al caso general, consideremos ahora un problema en el que el potencial dispersor es suficientemente débil para que la fórmula (20.21) sea aplicable aun a muy bajas energías, cuando $kR \ll 1$. De la ecuación (20.9) se sigue que en este caso también se cumplirá que $qR \ll 1$ y, por lo tanto, el exponente de la integral en la ecuación (20.21) se mantendrá pequeño en toda la región de integración en que $V(r')$ sea diferente de cero; si se le desprecia, podemos escribir

$$f(\theta, \varphi) \simeq f(0), \tag{20.23a}$$

en donde

$$f(0) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(\mathbf{r})\, d^3r = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \overline{V} R^3 \tag{20.23b}$$

es la amplitud de dispersión hacia adelante, que está dada en *todos* los casos (aún a energías altas) por la ecuación (20.23b); $\overline{V}$ es un potencial medio, tal que $\int V(\mathbf{r})\, d^3r \equiv \overline{V} R^3$, donde R es el alcance del potencial. La expresión (20.23a) muestra que a bajas energías la dispersión producida por un potencial de corto alcance es isotrópica. La *sección total,* definida como la integral sobre todas las direcciones de la sección diferencial —es decir, como el número total de partículas dispersadas en todas las direcciones por cada partícula que incide sobre la unidad de área del blanco— y dada por

$$\sigma \equiv \int_\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}\, d\Omega = \int |f(\theta, \varphi)|^2\, d\Omega \tag{20.24}$$

resulta así independiente de la energía para bajas energías:

$$\sigma = \int |f(\theta, \varphi)|^2\, d\Omega \simeq 4\pi |f(0)|^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m\overline{V} R^3}{\hbar^2} \right)^2 . \tag{20.25}$$

El caso de altas energías corresponde a $kR \gg 1$; salvo dentro de un cono angosto en que el ángulo θ es pequeño y que excluimos, también $qR \gg 1$ y el exponencial de la integral en la ecuación (20.21) oscila violentamente, anulando así la integral. La contribución efectiva a la integral se produce dentro del cono para el cual se cumple que $qR = 2kR\,\mathrm{sen}(\theta/2) \leq 1$. Como $kR \gg 1$, esta condición se satisface sólo para ángulos θ para los cuales sen $\theta \leq 1/kR \ll 1$, por lo que la sección diferencial tiene un pico agudo alrededor de la dirección de incidencia, de anchura $1/kR$, anulándose para ángulos mayores de dispersión. Concluimos que la dispersión producida por un

potencial de corto alcance es altamente anisotrópica a altas energías de bombardeo, como se ilustra en la figura 20.7. En este caso podemos aproximar como sigue:

$$\sigma \simeq 2\pi \int_0^{1/kR} |f(\theta)|^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \simeq 2\pi |f(0)|^2 \int_0^{1/kR} \theta \, d\theta = \frac{\pi |f(0)|^2}{k^2 R^2} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{m\overline{V} R^2}{\hbar^2 k} \right)^2,$$

es decir,

$$\sigma = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{\overline{V} R^2}{\hbar} \right)^2 \frac{m}{E}. \tag{20.26}$$

Vemos que a altas energías la sección de dispersión decrece con la energía. Esto se debe a que el tiempo de interacción decrece conforme se eleva la energía de bombardeo.

La región de validez de la aproximación de Born puede evaluarse si se observa que la aproximación es satisfactoria sólo en el caso en que la sección total σ sea pequeña respecto del área geométrica presentada por el blanco, πR^2 (pues de lo contrario no puede despreciarse ψ_{disp} en (20.19)):

$$\sigma \ll \pi R^2. \tag{20.27}$$

Esta condición puede reexpresarse alternativamente como condición sobre la energía media de interacción $\overline{V}$ como sigue. Para bajas energías sustituimos la sección σ dada por la ecuación (20.25) en la (20.27) para obtener

$$|\overline{V}| \ll \frac{\pi \hbar^2}{m R^2}, \tag{20.28}$$

mientras que a altas energías la ecuación (20.26) demanda que

$$|\overline{V}| \ll \frac{2\pi \hbar v}{R} = \frac{\pi \hbar^2}{m R^2} 2kR. \tag{20.29}$$

En general, la primera condición (20.28) es más fuerte que la segunda, pues si ella se satisface, la aproximación resulta válida para todas las energías de bombardeo. Por otro lado, la segunda condición se cumple siempre que las energías son suficientemente altas, haciendo kR tan grande como sea necesario, por lo que se considera que la aproximación de Born es una aproximación de altas energías.

Es conveniente derivar la expresión general para la amplitud de dispersión aplicable a los problemas con potencial central, la que se obtiene realizando las integrales angulares en la ecuación (20.21). Orientando el eje Oz del sistema de referencia en la dirección del vector $\mathbf{q}$, resulta $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = qr \cos\theta$ y queda

$$\begin{aligned} f(\theta) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty r^2 \, dr \int_0^\pi \operatorname{sen}\theta' \, d\theta' \int_{-\pi}^\pi d\varphi' V(r) e^{iqr\cos\theta'} \\ &= -\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 V(r) \, dr \int_{-1}^1 e^{iqrx} \, dx, \end{aligned}$$

es decir,

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty r V(r) \operatorname{sen} qr \, dr, \tag{20.30}$$

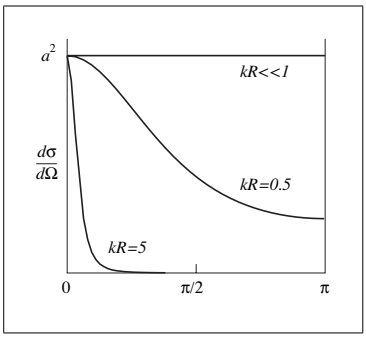

Figura 20.7. *Variación de la sección diferencial de dispersión por un potencial de Yukawa como función del ángulo de dispersión y del parámetro kR. A muy bajas energías la sección es isotrópica, mientras que a muy altas energías las partículas son dispersadas esencialmente hacia adelante, es decir, son muy poco dispersadas.*

que es el resultado buscado.

Como ejemplo aplicaremos los resultados anteriores al estudio de la dispersión producida por el potencial de Yukawa:

$$V = V_0 \frac{e^{-r/R}}{r/R} = V_0 R \frac{e^{-r/R}}{r}. \tag{20.31}$$

Este potencial es importante al menos por dos razones: representa la aproximación estática al potencial de interacción nuclear y describe —con un simple cambio de parámetros— el potencial coulombiano parcialmente blindado (y, en el límite $R \to \infty$, el propio potencial coulombiano). Al aplicar la fórmula general (20.30) al potencial (20.31) se obtiene

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} V_0 R \int_0^\infty e^{-r/R} \operatorname{sen} qr \, dr,$$
$$f(\theta) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{R^3}{1+q^2R^2}.$$

Para la sección diferencial de dispersión elástica por el potencial de Yukawa resulta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \frac{a^2}{(1+q^2R^2)^2}, \tag{20.32}$$

en donde se introdujo la abreviación

$$a = \frac{2mV_0R^3}{\hbar^2}. \tag{20.33}$$

En la figura 20.7 se muestra cómo varía la sección diferencial en función del ángulo de dispersión para diferentes valores del parámetro kR; estos resultados ejemplifican el comportamiento general característico de los potenciales de corto alcance, como se expuesto antes. Usando la fórmula (20.9) para la magnitud de $\mathbf{q}$, vemos que la sección total es

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta \operatorname{sen}\theta \frac{a^2}{(1+k^2R^2 \cdot 4\operatorname{sen}^2\theta/2)^2} = 2\pi a^2 \int_0^2 \frac{dz}{(1+2k^2R^2z)^2}$$
$$= 2\pi a^2 \frac{2}{1+4k^2R^2},$$

es decir,

$$\sigma = \frac{4\pi a^2}{1 + 4k^2R^2}. \tag{20.34}$$

A bajas energías σ se reduce al valor aproximado $4\pi a^2$, lo que muestra que $2a$ desempeña el papel de radio efectivo de dispersión; a altas energías se hace inversamente proporcional a la energía de bombardeo, $E \sim k^2$, como era de esperarse.

Consideremos ahora el caso particular en que V representa un potencial coulombiano blindado entre cargas Z_1e y Z_2e. El efecto de blindaje en un átomo se debe a que los electrones orbitales "blindan" o aislan parcialmente el núcleo de la carga externa. Una evaluación cuántica muestra que puede tomarse en cuenta este efecto introduciendo el factor de blindaje $e^{-\alpha r}$, en donde α depende de la estructura del átomo (véase, por ejemplo, la ecuación (1) del problema ilustrativo 13.1). En este caso deberemos poner $V_0R = Z_1Z_2e^2$ y $R = \alpha^{-1}$ en (20.31); al sustituir, obtenemos, para la sección de dispersión coulombiana,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2mZ_1Z_2e^2R^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{(1 + 4k^2R^2 \operatorname{sen}^2\theta/2)^2}. \tag{20.35}$$

Para energías suficientemente altas, $kR \gg 1$, y esta expresión se hace independiente de R (si θ no es demasiado pequeña):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_1^2Z_2^2m^2e^4}{4p^4 \operatorname{sen}^4\theta/2} \quad (\theta \neq 0). \tag{20.36}$$

Por no depender más de $\alpha = R^{-1}$ podemos aplicar este resultado al caso límite $\alpha = 0$, es decir, al potencial coulombiano. Por lo tanto, fuera del cono $\theta < 1/kR = \alpha/k \to_{\alpha\to 0} 0$, la ecuación (20.36) da la distribución angular producida por un potencial coulombiano a energías suficientemente altas $kR = k/\alpha \gg 1$. Ésta es precisamente la fórmula que derivó Rutherford para la sección de dispersión de partículas α por átomos pesados empleando métodos puramente clásicos, por lo que a la sección diferencial dada por la ecuación (20.36) se le llama *sección de Rutherford*. Esta afortunada coincidencia se hizo posible gracias a que la fórmula cuántica (20.36) resulta independiente de $\hbar$.

El potencial coulombiano es de largo alcance, por lo que los métodos anteriores no son válidos sino para altas energías. Sin embargo, el problema de dispersión coulombiana tiene solución exacta (en un sistema de coordenadas parabólicas), la que conduce una vez más a la fórmula (20.36). No nos detendremos más aquí en este problema, y referiremos al lector interesado a la literatura sobre el tema.[10]

20.3. Factores de forma

En el análisis precedente hemos considerado el potencial dispersor como puntual; sin embargo, muchas fuentes importantes de interacción poseen una estructura interna más o menos extensa, que hace que el potencial dispersor tenga una distribución espacial significativa. Por ejemplo, esto ocurre en la interacción de un electrón

[10] Entre los libros de texto que tratan el tema con mayor detalle están los de Landau-Lifshitz, Merzbacher o Schiff, incluidos en la bibliografía.

(que seguiremos considerando puntual) con un átomo, que posee un núcleo positivo esencialmente puntual, pero cuyos electrones orbitales producen una densidad media de carga que puede extenderse por algunos radios de Bohr y, en consecuencia, afectar el movimiento del electrón en forma diferente a como lo harían cargas más o menos localizadas. Recordemos que, como se vio en el capítulo 1, Rutherford utilizó la dispersión de partículas α por átomos pesados para poner a prueba el modelo de Thomson del átomo como una carga positiva distribuida en la que se encontraban incrustados los electrones, y concluyó que no era válido. Vamos a estudiar a continuación cómo podemos tratar este tipo de situaciones, para aplicar los resultados al caso de Rutherford y ver cuándo es que la carga distribuida de los electrones tiene algún papel y cuándo no.

Para simplificar el tratamiento estudiaremos el caso electrostático. Considerando una carga puntual e (el proyectil) que interactúa con una carga eléctrica distribuida de densidad $e'\rho(\mathbf{r})$, con la densidad ρ normalizada a la unidad, $\int \rho d^3r = 1$, el potencial de interacción es

$$V(r) = ee' \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}\, d^3r', \tag{20.37}$$

en donde la integral se extiende sobre todo el volumen ocupado por la carga extensa. Al sustituir en la ecuación (20.21) (con un cambio obvio en el nombre de las variables), se obtiene

$$f(\theta) = -\frac{mee'}{2\pi\hbar^2} \int\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d^3r\, d^3r'. \tag{20.38}$$

Esta expresión se reescribe en forma muy conveniente con el cambio de variable $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{R}$, pues las dos integrales se factorizan:

$$f(\theta) = -\frac{mee'}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{R}\, d^3R \int \rho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'}\, d^3r'. \tag{20.39}$$

La segunda integral

$$F(\mathbf{q}) \equiv \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d^3r \tag{20.40}$$

es la transformada de Fourier de la distribución de carga del blanco y recibe el nombre genérico de *factor de forma* (en este caso se trata del factor de forma eléctrico). Cuando $\rho(\mathbf{r}) = \rho(r)$ posee simetría esférica, $F(\mathbf{q})$ depende sólo de la magnitud de q, y podemos escribir en su lugar $F(q)$, como supondremos que es el caso en lo que sigue. Al introducir el factor de forma de la distribución de la carga, la amplitud de dispersión resulta

$$f(\theta) = -\frac{mee'}{2\pi\hbar^2} F(q) \int \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}{r}\, d^3r. \tag{20.41}$$

Para expresar este resultado en términos de la amplitud de dispersión producida por un potencial puntual observamos que ee'/r es el potencial de interacción entre dos cargas puntuales e y e', por lo que el resultado anterior puede reescribirse como sigue (*cf.* con la ecuación (20.21)):

$$f(\theta) = F(q) f_{\text{puntual}}(\theta). \tag{20.42}$$

Está claro que este resultado es general, en el sentido de que proporciona la relación que existe entre la amplitud de dispersión puntual y la correspondiente amplitud para el problema con estructura. De aquí se sigue que la sección diferencial de dispersión de estos dos problemas está relacionada en general como sigue:

$$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_{\text{extensa}} = |F(q)|^2 \left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_{\text{puntual}}. \tag{20.43}$$

Este resultado es muy importante; muestra que mediante el estudio comparativo de la dispersión producida por un blanco con estructura (que determina $d\sigma/d\Omega|^{\text{exp}}_{\text{extensa}}$) y la sección teórica calculada para un blanco puntual (que determina $d\sigma/d\Omega|^{\text{teor}}_{\text{puntual}}$ y que requiere el previo conocimiento del potencial de interacción) podemos determinar el factor de forma (o, en su caso, los factores de forma) de la distribución de la fuente potencial, es decir, podemos estudiar la estructura interna del sistema blanco-proyectil, conocida la interacción (véase el problema 20.10).

Como ejemplo estudiaremos la dispersión de electrones producida por un átomo. La densidad atómica de carga podemos escribirla como la suma de una contribución puntual del núcleo $Ze_0\delta(\mathbf{r})$ y la contribución electrónica que corresponde a una carga $-Ze_0$ distribuida sobre todo el volumen del átomo y cuya densidad es $-e_0 Z\rho_{\text{elect}}(r)$, de tal forma que

$$Ze_0\rho(r) = Ze_0[\delta(\mathbf{r}) - \rho_{\text{elect}}(r)]; \tag{20.44}$$

el factor de forma atómico resulta

$$F(q) = \int d^3r[\delta(\mathbf{r}) - \rho_{\text{elect}}(r)]e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1 - F_{\text{elect}}(q). \tag{20.45}$$

Aquí $F_{\text{elect}}(q)$ es el factor de forma asociado a la densidad espacial de electrones y está dado por

$$F_{\text{elect}} = \int d^3r\rho_{\text{elect}}(r)e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \tag{20.46}$$

donde $\rho_{\text{elect}} = |\psi|^2$ es la densidad espacial de los electrones orbitales, normalizada a la unidad:

$$\int \rho_{\text{elect}}(r)\, d^3r = 1. \tag{20.47}$$

La sección de dispersión de una partícula cargada por un átomo resulta entonces

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |1 - F_{\text{elect}}(q)|^2 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rutherford}}. \tag{20.48}$$

Analizaremos dos casos límite de esta expresión. Consideremos primero q pequeña, es decir $qa \ll 1$, donde a es el radio atómico. Esto puede ocurrir sea porque la energía de bombardeo es pequeña ($ka \ll 1$), o bien para ángulos muy pequeños, $\theta \ll \hbar/mav \equiv v_0/v$ ($v_0 = \hbar/ma = \alpha c$ puede interpretarse como una velocidad característica del movimiento orbital de los electrones).[11] En este caso podemos

[11] Para $\theta \ll 1$, $qa \approx ka\theta \ll 1$, o sea $\theta \ll 1/ka$.

desarrollar el exponencial en la ecuación (20.46) en serie de potencias y preservar sólo los primeros términos, para obtener

$$\begin{aligned} F_{\text{elect}} &= \int \rho_{\text{elect}}(r)[1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2 + \cdots]\, d^3r \\ &= 1 + \frac{i\mathbf{q}}{Ze}\cdot\mathbf{d} - \frac{1}{6}q^2\int r^2\rho_{\text{elect}}(r)\, d^3r + \cdots \end{aligned}$$

en donde $\mathbf{d}$ es el momento dipolar eléctrico del átomo, que deberemos tomar como cero en el caso general, como se vio en la sección 14.5. En la tercera integral se tomó en cuenta que para una distribución isotrópica se cumple que

$$\overline{(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2} = \overline{q^2z^2} = \tfrac{1}{3}q^2\overline{(x^2+y^2+z^2)} = \tfrac{1}{3}q^2\overline{r^2}.$$

Por lo tanto, si denotamos con r_0 el valor cuadrático medio de la distancia de los electrones al núcleo atómico, es decir, si escribimos

$$r_0^2 \equiv \int r^2\rho_{\text{elect}}(r)\, d^3r, \tag{20.49}$$

tendremos que, hasta términos de segundo orden,

$$F_{\text{elect}} = 1 - \tfrac{1}{6}q^2r_0^2. \tag{20.50}$$

Vemos que a bajas energías el factor de forma de la distribución de los electrones es muy cercano a la unidad. Esto se debe a que los electrones orbitales tienen tiempo para "promediar" sus efectos sobre el proyectil, produciendo un resultado cercano al que generarían si estuvieran concentrados en el origen. Al sustituir en la ecuación (20.48), resulta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\tfrac{1}{6}q^2r_0^2\right)^2\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Rutherford}} \qquad (qr_0 \ll 1). \tag{20.51}$$

Vemos que la sección de dispersión se ve considerablemente reducida por los electrones orbitales, cuyos efectos tienden a cancelar el del núcleo. Al introducir aquí el valor de la sección de Rutherford dado por la ecuación (20.36) y el valor de q, ecuación (20.9), vemos que la dependencia angular de ambos factores se cancela y se obtiene

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Zme_0^2r_0^2}{3\hbar^2}\right)^2. \tag{20.52}$$

Este resultado muestra que del estudio de la dispersión a ángulos pequeños de electrones lentos podemos obtener información sobre la distribución espacial de los electrones de un sistema atómico o molecular complejo (determinar r_0, etc.).

El caso en que q es grande ($qa \gg 1$) ocurre a altas energías ($ka \gg 1$) y ángulos de dispersión mayores que v_0/v. En este caso el exponencial en la ecuación (20.46) oscila rápidamente y la integral resulta pequeña comparada con la unidad; si la despreciamos, la ecuación (20.45) da $F(q) = 1$, lo que conduce a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_{\text{Rutherford}}. \tag{20.53}$$

En este caso la estructura espacial del átomo no se manifiesta en la dispersión, es decir, sólo la carga puntual nuclear es efectiva en la dispersión. Éste fue precisamente el caso de los experimentos de Rutherford.

Para el átomo de H podemos proceder sin ninguna aproximación. En el estado base

$$\rho_{\text{elect}}(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

y el factor de forma electrónico resulta

$$F_{\text{elect}}(q^2) = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-2r/a_0 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d^3r = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{4}q^2 a_0^2\right)^2}. \tag{20.54}$$

Al sustituir en (20.48) y simplificar, se obtiene

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Zme^2 a_0^2}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{1 + \frac{1}{8}a_0^2 q^2}{1 + \frac{1}{4}a_0^2 q^2}\right)^2. \tag{20.55}$$

Esta sección depende débilmente de q y, con ello, del ángulo de dispersión.

20.4. Desarrollo en ondas parciales

Mediante el método de Born obtuvimos una expresión aproximada para la amplitud de dispersión; veremos ahora un método, llamado *de ondas parciales,* que nos permite obtener una expresión exacta para $f(\theta, \varphi)$. La idea básica consiste en descomponer esta función en una suma infinita, cada uno de cuyos términos está asociado a un valor definido del momento orbital. El método se complica considerablemente cuando se trata de aplicar a potenciales no centrales (por ejemplo, el problema de la dispersión de partículas por una red cristalina, etc.), por lo que en la práctica se le emplea fundamentalmente con potenciales centrales, que será el único caso que revisaremos aquí.

En la sección 13.7 estudiamos el problema de la dispersión de partículas por un potencial esférico uniforme y demostramos que el efecto más significativo del potencial sobre cada componente de momento angular definido de la función de onda asintótica en el infinito es un desfasamiento respecto de la onda en ausencia de potencial dispersor. Un resultado análogo (pero para la función de onda total) se obtuvo para un problema unidimensional en la sección 6.3. Aquí vamos a demostrar que esta descripción se aplica a cualquier potencial y a derivar algunas conclusiones generales (para potenciales centrales). Es muy recomendable repasar la sección 13.7 (e incluso la 6.3) como preparación para el presente desarrollo.

Puesto que, por hipótesis, el potencial es de corto alcance, el término $V(r)u$ en la ecuación de Schrödinger es despreciable en la región asintótica $r \to \infty$ y la ecuación para l dada se reduce a la de partícula libre (véase la ecuación (13.24)):

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2\right) u = 0, \quad r \to \infty. \tag{20.56}$$

La solución de esta ecuación está dada por la expresión (13.105) y es

$$R(r) = \frac{u(r)}{r} = A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr). \tag{20.57}$$

Las constantes de integración A_l y B_l deben determinarse a partir de las condiciones de continuidad de la solución, es decir, la solución propuesta para $r \to \infty$ debe empatar suavemente con la solución regular en el origen. En la sección 13.7 se escribió la forma asintótica de (20.57) adecuada a nuestros propósitos presentes; en particular, se mostró que puede escribirse en términos de una amplitud C_l y una fase δ_l en vez de A_l y B_l, obteniéndose (véase la ecuación (13.111)):

$$R(r) = \frac{C_l}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l\right), \quad kr \to \infty. \tag{20.58}$$

En ausencia de potencial dispersor, la solución (20.57) vale para toda r, incluyendo el origen. Puesto que la solución debe ser regular y $n_l(0)$ es infinita, en este caso debemos tomar $B_l = 0$; esto hace que $C_l = A_l$ y que $\delta_l = \operatorname{arc\,tg}(-B_l/A_l) = 0$. En otras palabras, las δ_l representan el corrimiento de fase (o desfasaje) de la solución asintótica (20.58) respecto de la fase que corresponde a la partícula libre; o bien δ_l son los corrimientos de fase producidos por el potencial dispersor para la componente l del momento orbital.

Supongamos ahora que el potencial dispersor posee simetría axial respecto al eje Oz. En este caso la función de onda no dependerá del ángulo azimutal (lo que es equivalente a tomar $m_l = 0$ para toda l), los armónicos esféricos se reducen a los polinomios de Legendre, y podemos escribir la solución asintótica en la forma

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{C_l}{kr} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l\right) P_l(\cos\theta). \tag{20.59}$$

Esta expresión es un desarrollo en polinomios de Legendre de la solución previamente construida, ecuación (20.7); igualándolas y despejando la amplitud de dispersión, se obtiene

$$f(\theta) = -re^{ik(z-r)} + \sum_l \frac{C_l}{k} e^{-ikr} \operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_l\right) P_l(\cos\theta). \tag{20.60}$$

Para determinar los coeficientes C_l observamos que deben escogerse tales que el lado derecho de esta ecuación no dependa de r, es decir, que se reduzca a una función de θ. Para introducir este requerimiento debemos expresar la onda plana e^{ikz} en términos de polinomios de Legendre, lo que podemos hacer con la ayuda de la ecuación (13.120), es decir,

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta).$$

Como nos interesa sólo el valor de esta expresión para $r \to \infty$, podemos escribir en vez de la función esférica de Bessel su valor asintótico dado por la ecuación (13.109), $j_l(kr) \simeq \frac{1}{kr} \operatorname{sen}(kr - \frac{\pi}{2}l)$, con lo que se obtiene

$$e^{ikz} = \sum_l i^l (2l+1) \frac{\operatorname{sen}\left(kr - \frac{\pi}{2}l\right)}{kr} P_l(\cos\theta), \quad kr \to \infty. \tag{20.61}$$

Al introducir este desarrollo en (20.60) y escribimos las funciones trigonométricas en términos de exponenciales, obtenemos

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_l [C_l e^{i\delta_l} - i^l(2l+1)]e^{-i\frac{\pi}{2}l}P_l(\cos\theta) \\ - \frac{1}{2ik}e^{-2ikr}\sum_l \left[C_l e^{-i\delta_l} - i^l(2l+1)\right] e^{i\frac{\pi}{2}l}P_l(\cos\theta). \quad (20.62)$$

Para que desaparezca la dependencia en r, la segunda sumatoria debe anularse, lo que requiere anular cada uno de sus términos con la selección

$$C_l = i^l(2l+1)e^{i\delta_l}.$$

Al sustituir este valor en la misma ecuación (20.62) obtenemos, tomando en cuenta que $i^l e^{-i\frac{\pi}{2}l} = (ie^{-i\frac{\pi}{2}})^l = 1$:[12]

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{2i\delta_l}-1)P_l(\cos\theta) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta). \quad (20.63)$$

Esta importante expresión, que es exacta, constituye la base para todo análisis ulterior en términos de los corrimientos de fase. Se le acostumbra escribir en diversas formas, que se obtienen por sustitución en (20.63) de cualquiera de las siguientes expresiones equivalentes

$$\frac{e^{2i\delta_l}-1}{2i} = e^{i\delta_l}\operatorname{sen}\delta_l = a_l = kf_l = \frac{S_l(k)-1}{2i}. \quad (20.64)$$

Tanto a a_l como a f_l se les conoce indistintamente como amplitud de la onda parcial l; $S_l(k)$ es el elemento l de dispersión elástica de la matriz de dispersión S y está dado por:[13]

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l}; \quad (20.65)$$

[12] En ocasiones en la literatura se encuentra una forma alternativa de las ecuaciones anteriores, obtenida como sigue. Escribimos la ecuación (20.61) en la forma equivalente, con $kz = kr\cos\theta = \mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$, $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|k|$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \longrightarrow_{kr\to\infty} \sum i^l(2l+1)\frac{P_l(\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{r}})}{kr}e^{-i\frac{\pi}{2}l}\frac{e^{ikr}-(-)^l e^{-ikr}}{2i} \\ = \frac{1}{2i}\sum(2l+1)\frac{P_l(\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{r}})}{kr}(e^{ikr}-(-)^l e^{-ikr}).$$

Usamos ahora las fórmulas

$$\sum(2l+1)P_l(u) = 2\delta(1-u), \qquad \sum(-)^l(2l+1)P_l(u) = 2\delta(1+u),$$

para reescribir este resultado en la forma

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \longrightarrow_{kr\to\infty} \frac{e^{ikr}}{kr}\delta(1-\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{r}}) - \frac{e^{-ikr}}{kr}\delta(1+\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{r}}),$$

que es la descomposición de $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en una onda entrante y una saliente, ambas en la dirección radial, como lo atestiguan los factores delta. En forma análoga es posible escribir (20.63) en términos de $\delta(1-\cos\theta)$.

[13] Un ejemplo de uso de la matriz S para describir la dispersión elástica en un problema unidimensional se vio en la sección 6.3. En la sección 20.10 se desarrolla la teoría de la matriz S.

evidentemente, $SS^\dagger = 1$, por lo que S es unitaria. El conocimiento completo de las fases δ_l (o, equivalentemente, de las amplitudes parciales a_l, o f_l o de la matriz S) como funciones de la energía, especifica la amplitud de dispersión $f(\theta)$ y ella a su vez nos permite determinar, en principio, el potencial dispersor (por ejemplo, mediante una transformación inversa de Fourier si usamos la aproximación de Born, etc.). Sin embargo, llevar adelante este programa requiere superar grandes dificultades en la práctica, como tendremos oportunidad de mostrar explícitamente más adelante.

Es posible obtener una expresión para la sección total de dispersión (elástica) a partir de la ecuación (20.63). A partir de (20.24) tenemos que

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}\int_0^\pi d\theta \,\mathrm{sen}\,\theta \sum_{l,l'}(2l+1)(2l'+1)a_l^* a_{l'} P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta);$$

tomando en cuenta la ortogonalidad de las funciones de Legendre

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_{l'}(x)\,dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$$

obtenemos la fórmula buscada:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)|a_l|^2 = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,\mathrm{sen}^2\,\delta_l. \tag{20.66a}$$

Como el valor máximo de l cumple con $l_{\text{máx}} \leq kR$, vemos que la sección total tiene la cota superior

$$\sigma_{\text{máx}} \leq \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{l_{\text{máx}}}(2l+1) = \frac{4\pi}{k^2}(l_{\text{máx}}+1)^2 \lesssim 4\pi R^2. \tag{20.66b}$$

De (20.63) se sigue que

$$\mathrm{Im}f(0) = \frac{1}{k}\sum_l (2l+1)\,\mathrm{sen}^2\,\delta_l P_l(1)$$

y como $P_l(1) = 1$ para toda l, comparando con (20.66a) obtenemos

$$\sigma = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0). \tag{20.67}$$

Esta relación entre la sección total elástica y la parte imaginaria de la amplitud de dispersión hacia adelante se llama *teorema óptico* y es más general que lo que la deducción anterior sugiere (es válida, por ejemplo, para procesos inelásticos si σ representa la sección total $\sigma = \sigma_{\text{elást}} + \sigma_{\text{inelást}}$, como veremos más adelante).[14] El significado del teorema óptico puede entenderse con facilidad calculando el flujo

[14] Este teorema se llama así porque se remonta a los trabajos ópticos de Lord Rayleigh. En la mecánica cuántica fue establecido en 1932 por E. Feenberg, pero se le conoce también como relación de Bohr-Peierls-Placzek.

total S de partículas a través de una superficie esférica en la región asintótica con centro en el origen de coordenadas; se obtiene (véase el problema 20.16):

$$S = -\frac{i\hbar}{2m}\int_\Omega (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)r^2\,d\Omega = V\left(\sigma - \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0)\right), \quad (r\to\infty).$$

Puesto que los procesos considerados son elásticos, el número total de partículas se conserva y su flujo neto a través de la superficie debe anularse; esto conduce de inmediato al teorema óptico. Por otro lado, si los corrimientos de fase δ_l no fueran reales, tampoco se satisfaría el teorema óptico en la forma demostrada aquí; luego, concluimos que la propiedad de unitaridad de la matriz S de dispersión es una consecuencia de la conservación de flujo, lo cual puede demostrarse directamente (véase el problema 20.15).

De la ecuación (20.63) se sigue que la amplitud de dispersión puede escribirse en la forma general

$$f(\theta) = A_0 + A_1\cos\theta + A_2\cos^2\theta + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} A_n\cos^n\theta, \tag{20.68}$$

por lo que la sección diferencial tendrá una estructura análoga:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n\cos^n\theta, \tag{20.69}$$

que es una suma de términos producidos por cada valor de l, más todos los posibles términos de interferencia. A partir del análisis de la sección diferencial experimental pueden determinarse los coeficientes B_n de este desarrollo (¡lo que debe hacerse para cada valor de la energía!) y, a partir de ellos, los corrimientos de fase como función de la energía.[15] Son estos últimos datos los que deben ser interpretados teóricamente, lo que hace de la determinación teórica de los corrimientos de fase un problema de primera importancia. Este problema es en general muy complejo y se recurre a diversos métodos para su solución, incluyendo la integración numérica de la ecuación de Schrödinger.

En particular, cuando fórmulas como la dada por la aproximación de Born son aceptables, es posible obtener expresiones teóricas para los corrimientos de fase para cada potencial modelo. Por ejemplo, si aceptamos que la expresión (20.21) es satisfactoria, al integrar respecto de las variables angulares (el potencial es central) obtuvimos que (ecuación 20.30):

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 q}\int_0^\infty rV(r)\,\mathrm{sen}\,qr\,dr$$

(en esta fórmula el ángulo de dispersión entra a través de q). Para darle la forma de la ecuación (20.63) debemos desarrollar $f(\theta)$ en polinomios de Legendre, lo que puede lograrse utilizando la siguiente fórmula, tomada de la teoría de funciones de Bessel:

$$\frac{\mathrm{sen}\,qr}{qr} = \sum_{l=0}(2l+1)j_l^2(kr)P_l(\cos\theta), \quad \left(q \equiv 2k\,\mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2}\right). \tag{20.70}$$

[15] Estamos omitiendo en nuestras consideraciones todas las ambigüedades que este proceso de inversión implica. El tema se amplía un poco en la sección 20.9.

Al introducir esta expresión en la anterior obtenemos

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^\infty dr r^2 V(r)\sum_l (2l+1) j_l^2(kr) P_l(\cos\theta). \tag{20.71}$$

Al comparar ahora coeficientes de P_l de esta expresión y (20.63) se obtiene

$$a_l = e^{i\delta_l}\,\mathrm{sen}\,\delta_l = -\frac{2mk}{\hbar^2}\int_0^\infty V(r) j_l^2(kr) r^2\,dr = -\frac{\pi m}{\hbar^2}\int_0^\infty V(r) J_{l+1/2}^2(kr) r\,dr, \tag{20.72}$$

en donde hemos utilizado la relación entre funciones de Bessel cilíndricas y esféricas, ecuación (A.73):

$$j_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{l+1/2}(\rho). \tag{20.73}$$

Para el caso de fases pequeñas de (20.64) se sigue que $a_l \simeq \delta_l$, con lo que se obtiene una expresión para los corrimientos de fase cuando son pequeños:

$$\delta_l = -\frac{2mk}{\hbar^2}\int_0^\infty r^2 j_l^2(kr) V(r)\,dr. \tag{20.74}$$

Este resultado nos permite verificar que para un potencial atractivo ($V < 0$) los corrimientos de fase resultan positivos, mientras que para potenciales repulsivos ($V > 0$), las δ_l toman valores negativos (véase la figura 13.8).

*20.5. Dispersión a bajas energías

Cuando el parámetro de impacto b es mayor que el alcance R del potencial (véase la figura 20.5), el blanco no dispersa las partículas. Como el momento angular orbital relativo es $L = mvb = pb$, poniendo $L = \hbar l$ lo anterior significa que los valores de l para los que hay dispersión, son aquellos que cumplen la condición

$$l = \frac{L}{\hbar} = \frac{p}{\hbar} b \leq \frac{p}{\hbar} R = kR = 2\pi\frac{R}{\lambda},$$

en donde λ es la longitud de onda de de Broglie del movimiento relativo. Por lo tanto, si kR es pequeño o comparable con la unidad, se requieren sólo unos cuantos corrimientos de fase para describir todo el proceso de dispersión. Vemos que el análisis en términos de corrimientos de fase es particularmente útil a bajas energías, cuando interviene sólo un número reducido de fases. En este sentido, el desarrollo en ondas parciales es complementario al método de Born, el cual, como vimos, es especialmente útil a altas energías.

Cuando la energía es muy baja, es decir, cuando la longitud de onda de de Broglie del movimiento relativo es muy grande comparada con las dimensiones de la región de interacción, la única componente de importancia es la onda s y la amplitud de dispersión queda dada por un único término,

$$f_0(\theta) = \frac{1}{k} e^{i\delta_0}\,\mathrm{sen}\,\delta_0, \tag{20.75}$$

que es independiente de θ; en este caso la sección diferencial se hace isotrópica, como ya se había demostrado, lo que ahora interpretamos diciendo que sólo hay onda s en el haz dispersado. La aproximación que consiste en tomar sólo algunas componentes de l aun a energías moderadas puede ser aceptable en bases físicas cuando el potencial dispersor es una función decreciente de r, pues en este caso la dispersión más intensa tendrá efecto en la región cercana al origen, que corresponde a bajos valores del parámetro de impacto.

Para investigar cómo dependen las fases de la energía a muy bajas energías, procedemos como sigue.[16] La ecuación de Schrödinger

$$u'' + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2m}{\hbar^2}V(r)\right] u = 0 \tag{20.76}$$

se reduce a la ecuación (20.56) en la región asintótica, cuya solución está dada por la ecuación (20.57). Por otra parte, si $kR \ll 1$, existe una región intermedia de valores de r para los cuales $kR \ll kr \ll 1$. En esta región intermedia, la ecuación (20.76) puede aproximarse por

$$u'' - \frac{l(l+1)}{r^2}u = 0, \tag{20.77}$$

con solución (véase la ecuación 13.34):

$$R(r) = \frac{u}{r} = C_1 r^l + C_2 \frac{1}{r^{l+1}}. \tag{20.78}$$

Si k es suficientemente pequeña, en la región asintótica puede cumplirse que $kr \ll 1$; en este caso, la solución (20.57) debe poder empatarse suavemente con la (20.78). Para hacer esto, basta introducir en (20.57) el valor asintótico de las funciones de Bessel esféricas en el origen (véase Apéndice Matemático A6):

$$j_l(\rho) \simeq \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}, \tag{20.79a}$$

$$n_l(\rho) \simeq -\frac{(2l-1)!!}{\rho^{l+1}}, \quad \rho \ll l. \tag{20.79b}$$

Se obtiene

$$R(r) = \frac{A_l}{(2l+1)!!}k^l r^l - \frac{B_l(2l-1)!!}{k^{l+1}r^{l+1}}.$$

Al comparar coeficientes de potencias iguales de r en (20.78), se obtiene

$$A_l = \frac{(2l+1)!!}{k^l}C_1; \quad B_l = -\frac{k^{l+1}}{(2l-1)!!}C_2. \tag{20.80}$$

Luego se sigue que (*cf.* con la ecuación (13.107), con un cambio de notación):

$$\operatorname{tg}\delta_l = -\frac{B_l}{A_l} = \frac{C_2}{C_1}\frac{k^{2l+1}}{(2l-1)!!(2l+1)!!}. \tag{20.81}$$

[16] Seguimos la exposición de la sección 130 del texto *Quantum Mechanics* de Landau y Lifshitz.

Con base en las ecuaciones (20.77) y (20.78) queda en claro que las constantes C_1 y C_2 no dependen de k; luego hemos mostrado que a energías suficientemente bajas,

$$\operatorname{tg}\delta_l \sim k^{2l+1}, \quad kR \to 0, \tag{20.82}$$

relación que confirma que cuando $k \to 0$, todas las fases son pequeñas, dominando la contribución para $l = 0$.

Si utilizamos el resultado anterior podemos escribir

$$\delta_0 = a_0 k, \quad k \to 0, \tag{20.83}$$

de donde se sigue que la amplitud f_0 de la ecuación (20.75) se escribe en la forma

$$f_0 \simeq \frac{\delta_0}{k(1 - i\delta_0)} = \frac{a_0}{1 - ia_0 k}. \tag{20.84}$$

Despreciando el resto de fases, podemos escribir la sección total en la forma

$$\sigma \simeq \sigma_0 = 4\pi a_0^2. \tag{20.85}$$

Al parámetro $a_0 = \sqrt{\sigma/4\pi}$ se le conoce con el nombre de *longitud de dispersión* y tiene el sentido del radio de una esfera impenetrable efectiva.

La fórmula (20.83) puede mejorarse; para ello, escribimos la ecuación (20.75) en la forma

$$\frac{1}{f_0} = k\frac{e^{-i\delta_0}}{\operatorname{sen}\delta_0} = k\cot\delta_0 - ik, \tag{20.86}$$

que muestra que toda la información dinámica sobre la dispersión la lleva la parte real de la inversa de f,

$$k\cot\delta_0 = \frac{1}{f_0} + ik = \operatorname{Re}\frac{1}{f_0}.$$

De (20.86) obtenemos

$$\operatorname{Im}\frac{1}{f_0} = -k,$$

que es un resultado exacto, caso particular de una fórmula que derivamos a continuación. Para hacerlo escribimos, a partir de la ecuación (20.64),

$$|e^{2i\delta_l}|^2 = 1 = |1 + 2ikf_l|^2 = 1 - 4k\operatorname{Im}f_l + 4k^2|f_l|^2,$$

es decir,

$$\operatorname{Im}f_l = k|f_l|^2. \tag{20.87}$$

De aquí se sigue que

$$\operatorname{Im}\frac{1}{f_l} = -\frac{\operatorname{Im}f_l}{|f_l|^2} = -k,$$

que generaliza el resultado anterior. Esto significa que es posible escribir en general

$$\frac{1}{f_l} = g_l(k^2) - ik, \tag{20.88}$$

donde g es una función real de k^2. Por otro lado, las ecuaciones (20.84) y (20.86) dan

$$\frac{1}{f_0} = k\cot\delta_0 - ik = \frac{1}{a_0} - ik,$$

que equivale a aproximar $g_0(k^2)$ por su valor en el origen, $g_0(0) \equiv 1/a_0$. Pasando al siguiente orden de aproximación escribimos

$$k\cot\delta_0 = \frac{1}{a_0} + \tfrac{1}{2}r_0k^2. \tag{20.89a}$$

Al parámetro r_0 se le llama *rango efectivo* (de la interacción). En esta aproximación, la amplitud f_0 es

$$f_0 = \frac{a_0}{1 + \tfrac{1}{2}a_0r_0k^2 - ia_0k}, \tag{20.89b}$$

expresión que no es sino una aplicación aproximada a segundo orden de la ley general, ecuación (20.88). Vemos que la amplitud de dispersión a bajas energías puede escribirse en términos de *dos* parámetros, independientemente de los detalles del potencial (central, de corto alcance, etc.). A esta amplitud corresponde la sección eficaz

$$\sigma = \frac{4\pi}{\left(\dfrac{1}{a_0} + \dfrac{1}{2}r_0k^2\right)^2 + k^2} \simeq \frac{4\pi a_0^2}{1 + (a_0 + r_0)\,k^2a_0}. \tag{20.89c}$$

Tanto a_0 como r_0 han sido determinados experimentalmente para varios sistemas físicos (nucleón-nucleón, etc.). Sin embargo, el análisis que acabamos de hacer muestra que las fórmulas para la dispersión a bajas energías son insensibles a la *forma* del potencial dispersor.[17] Por ejemplo, a muy bajas energías basta un número real (a_0) para caracterizar la dispersión; está claro que muy diversos potenciales pueden producir ese número. Luego la medición de la sección de dispersión nucleón-nucleón a bajas energías no permite determinar el potencial de interacción (Breit 1936, Landau y Smorodinskii 1944, Bargmann 1949, Gelfand y Levitan 1951, etc.). Por ejemplo, los dos siguientes *potenciales de Bargmann* producen exactamente el mismo desfasamiento de onda s, dado en la ecuación (20.90c):[18]

$$V_1(r) = -6\lambda^2e^{-\lambda r}(1 + e^{-\lambda r})^{-2}, \tag{20.90a}$$

$$V_2(r) = -24\lambda^2e^{-2\lambda r}(1 + 3e^{-\lambda r})^{-2}, \tag{20.90b}$$

$$3\lambda k\cot\delta_0(E) = -\lambda^2 + 2k^2. \tag{20.90c}$$

[17] La determinación del potencial dispersor a partir de los datos de la dispersión se conoce como problema inverso de la teoría de la dispersión. En general éste es un problema muy complejo y laborioso que no veremos aquí. El lector interesado puede consultar la literatura especializada, como, por ejemplo, el libro *Scattering Theory of Waves and Particles* de R. G. Newton (Springer-Verlag, Nueva York, 1982).

[18] El resultado es interesante, pero no excepcional. Hay teoremas que establecen las condiciones de unicidad del potencial. Por ejemplo, si se conoce δ_l como función de la energía E para toda E y un valor de l, el potencial $V(r)$ queda unívocamente determinado si no hay estados ligados. Pero si hay n_l estados ligados de momento angular l, entonces existe una familia de potenciales con n_l parámetros que arrojan la misma $\delta_l(E)$.

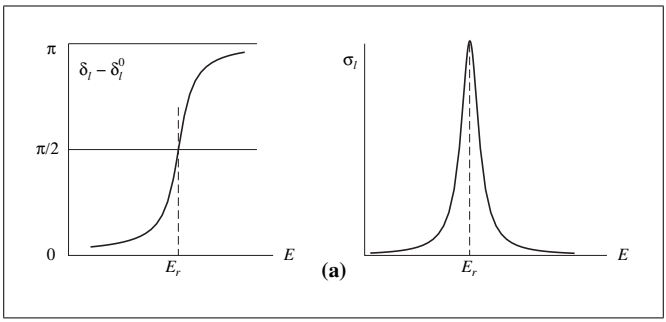

Figura 20.8.

*20.6. Dispersión resonante

Cuando el potencial dispersor es atractivo y permite la existencia de estados ligados en el continuo, puede presentarse a bajas energías un fenómeno de resonancia, que se manifiesta como un considerable incremento de la sección de dispersión alrededor de la energía de resonancia. Este fenómeno es muy importante y se debe, como veremos más adelante, a la formación de estados ligados por el potencial, pero inestables. En la región de una resonancia una de las fases, δ_l, digamos, cambia rápidamente con la energía por la cantidad π (y pasa por el ángulo $\pi/2$, donde su tangente se hace infinita). Si el valor de esta δ_l muy lejos de la resonancia lo denotamos con δ_l^0, se encuentra que puede escribirse aproximadamente

$$\mathrm{tg}(\delta_l - \delta_l^0) = \frac{\Gamma_l/2}{E_r - E}; \qquad (20.91a)$$

Γ_l es un parámetro que, como veremos más adelante, mide el ancho de la resonancia; E_r es la energía de resonancia, que corresponde a la energía para la cual la diferencia $\delta_l - \delta_l^0$ toma el valor $\pi/2$. Como a esta energía $\mathrm{sen}^2\,(\delta_l - \delta_l^0)$ alcanza su valor máximo 1, la sección elástica, que está dada aproximadamente por el término dominante de momento orbital l (véase la ecuación (20.66a)):

$$\sigma \simeq \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\,\mathrm{sen}^2(\delta_l - \delta_l^0) = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1) \quad \text{para} \quad E = E_r$$

alcanza también un máximo, que normalmente es muy agudo. El comportamiento característico de la fase δ_l y de la sección alrededor de una resonancia se muestran en la figura 20.8a.

Daremos ahora una justificación de la fórmula (20.91a). Un primer indicio lo sugiere la relación $\mathrm{Im}(1/f_l) = -k$, que conduce a la ecuación (20.88) y que podemos reescribir en la forma

$$f_l = \frac{1}{g_l(k) - ik}.$$

Cerca de una resonancia, es decir, de un valor (complejo) de k para el cual el denominador se anula, podemos desarrollar alrededor de la correspondiente energía y escribir

$$f_l = \frac{1}{G_0 - G_1 E + \cdots - ik} = \frac{\dfrac{1}{G_1}}{\dfrac{G_0}{G_1} - E - i\dfrac{k}{G_1} + \cdots}.$$

Al escribir $k/G_1 = \Gamma/2, G_0/G_1 = E_0$ (= la energía de la resonancia) y al omitir los términos de orden superior obtenemos

$$f_l \sim \frac{1}{k}\frac{\Gamma/2}{E_0 - E - i\frac{\Gamma}{2}}, \tag{20.91b}$$

que corresponde al resultado buscado, como puede apreciarse comparando con la ecuación (20.93).

Para una derivación detallada procederemos como se hizo en la sección 13.7, en donde igualamos la derivada logarítmica de la función de onda radial interna $R_l^{\text{int}}(r)$ con el correspondiente valor para la onda externa $R_l^{\text{ext}}(r)$ dada por la ecuación (20.57), en algún punto apropiado $r = a$ (la notación es $R^{\text{int}} = R(r < a)$, $R^{\text{ext}} = R(r > a)$), para el cual pueda ya considerarse nulo el potencial de interacción. Denotaremos con $\beta_l = \beta_l(k)$ el parámetro

$$\beta_l \equiv \frac{a}{R_l^{\text{int}}}\left.\frac{dR_l^{\text{int}}}{dr}\right|_{r=a}.$$

La condición de continuidad de R y su derivada en $r = a$ se escribe entonces como

$$\frac{a}{R_l^{\text{ext}}}\left.\frac{dR_l^{\text{ext}}}{dr}\right|_{r=a} = \beta_l.$$

La función R_l^{ext} está dada en general por la ecuación (13.108), que podemos escribir como

$$R_l^{\text{ext}} = j_l(kr)\cos\delta_l - n_l(kr)\,\text{sen}\,\delta_l,$$

pues la amplitud α_l desaparece al calcularse la derivada logarítmica. Derivando y sustituyendo, obtenemos

$$\beta_l(k) = ka\frac{j_l'(ka)\cos\delta_l - n_l'(ka)\,\text{sen}\,\delta_l}{j_l(ka)\cos\delta_l - n_l(ka)\,\text{sen}\,\delta_l},$$

de donde se sigue que

$$\text{tg}\,\delta_l = \frac{kaj_l'(ka) - \beta_l j_l(ka)}{kan_l'(ka) - \beta_l n_l(ka)}.$$

Este resultado podemos reescribirlo en términos de las funciones esféricas $h_l^{(1)}$ y $h_l^{(2)}$ de Hankel, $h_l^{(1,2)} = j_l \pm in_l$ (ecuaciones (A.74) de los apéndices matemáticos). Después de algunas transformaciones simples queda, usando la fórmula

$$2i\ \text{arc tg}\,z = \ln\frac{1+iz}{1-iz},$$

$$e^{2i\delta_l} = -\frac{h_l^{(2)}}{h_l^{(1)}}\left[1 + ka\frac{h_l^{(1)\prime}h_l^{(2)} - h_l^{(1)}h_l^{(2)\prime}}{\beta_l h_l^{(1)}h_l^{(2)} - kah_l^{(1)\prime}h_l^{(2)}}\right]$$

(todas las funciones de Hankel están calculadas en ka). Para simplificar la escritura definimos los parámetros

$$\alpha_l + i\gamma_l = ka\frac{h_l^{(1)\prime}}{h_l^{(1)}}; \quad e^{2i\delta_l^0} = -\frac{h_l^{(2)}}{h_l^{(1)}} \quad (\text{en } ka)$$

y queda

$$e^{2i\delta_l} = e^{2i\delta_l^0}\frac{\beta_l - \alpha_l + i\gamma_l}{\beta_l - \alpha_l - i\gamma_l}. \tag{20.91c}$$

Hasta aquí la descripción ha sido general y exacta; para particularizar al caso resonante notamos que cerca de una resonancia normalmente sucede que α_l, γ_l y δ_l^0 varían lentamente con la energía y se les puede considerar constantes sin grave error; sin embargo, β_l varía más rápido, por lo que se hace necesario considerar su dependencia de la energía:

$$\beta_l = A_l + B_l E + C_l E^2 + \cdots$$

Quedándonos con términos hasta primer orden inclusive, obtenemos

$$e^{2i(\delta_l - \delta_l^0)} = \frac{E - \dfrac{\alpha_l - A_l}{B_l} + i\dfrac{\gamma_l}{B_l}}{E - \dfrac{\alpha_l - A_l}{B_l} - i\dfrac{\gamma_l}{B_l}},$$

o bien, en términos de los nuevos parámetros:

$$E_r = \frac{\alpha_l - A_l}{B_l}, \quad \Gamma_l = -\frac{2\gamma_l}{B_l}, \tag{20.91d}$$

queda

$$e^{2i(\delta_l - \delta_l^0)} = \frac{E - E_r - i\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E - E_r + i\dfrac{\Gamma_l}{2}}, \tag{20.91e}$$

expresión a la que es simple darle la forma de (20.91a) tomando en cuenta que

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\operatorname{sen} 2\delta}{1 + \cos 2\delta} = i\frac{1 - e^{2i\delta}}{1 + e^{2i\delta}}.$$

Se obtiene

$$\operatorname{tg}(\delta - \delta_0) = i\frac{1 - \dfrac{E - E_r - i\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E - E_r + i\dfrac{\Gamma_l}{2}}}{1 + \dfrac{E - E_r - i\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E - E_r + i\dfrac{\Gamma_l}{2}}} = i\frac{i\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E - E_r} = \frac{\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E_r - E} \equiv g_l(E),$$

que es precisamente el resultado que se buscaba.

Por otro lado, al usar la identidad $\operatorname{sen}^2\delta = \operatorname{tg}^2\delta/(1 + \operatorname{tg}^2\delta)$ se obtiene

$$\operatorname{sen}^2\delta_l = \frac{g_l^2}{1 + g_l^2},$$

resultado que se utiliza más adelante en conexión con la ecuación (20.94). Para continuar utilizamos el parámetro auxiliar g_l recién definido:

$$g_l = \frac{\Gamma_l/2}{E_r - E} = \frac{\gamma_l}{\beta_l - \alpha_l},$$

para escribir

$$\frac{E - E_r - i\dfrac{\Gamma_l}{2}}{E - E_r + i\dfrac{\Gamma_l}{2}} = \frac{1 + ig_l}{1 - ig_l} = 1 + \frac{2ig_l}{1 - ig_l},$$

por lo que se tiene, usando (20.91e), que

$$e^{2i\delta_l} = e^{2i\delta_l^0}\left(1 + \frac{2ig_l}{1 - ig_l}\right).$$

Al sustituir en la fórmula general (20.63) y suponemos que las demás fases son pequeñas, obtenemos

$$f(\theta) = \frac{2l+1}{2ik}\left(e^{2i\delta_l^0} - 1 + 2ie^{2i\delta_l^0}\frac{g_l}{1 - ig_l}\right)P_l(\cos\theta)$$

o finalmente

$$f(\theta) = f_l^0(\theta) - \frac{2l+1}{k}\frac{\Gamma_l/2}{E - E_r + i\Gamma_l/2}e^{2i\delta_l^0}P_l(\cos\theta) \tag{20.92}$$

donde $f_l^0(\theta)$ es la amplitud de dispersión lejos de la resonancia. En esta expresión están claramente separadas la *amplitud de dispersión externa* o *potencial* (la contribución no resonante) y la *amplitud de dispersión interna* o *resonante*. Como normalmente la fase δ_l^0 también es pequeña (véase por ejemplo la figura 20.8b), la amplitud en la región de resonancia se escribe frecuentemente en la forma

$$f(\theta) = -\frac{2l+1}{k}\frac{\Gamma_l/2}{E - E_r + i\Gamma_l/2}P_l(\cos\theta). \tag{20.93}$$

La sección total está dada por

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\,\mathrm{sen}^2\,\delta_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\frac{g_l^2}{1+g_l^2},$$

es decir,

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\frac{\Gamma_l^2/4}{(E - E_r)^2 + \Gamma_l^2/4}. \tag{20.94}$$

Esta expresión es un caso particular de una conocida fórmula de Breit y Wigner para la sección resonante. En particular, la ecuación muestra que cuando $|E - E_r| = \Gamma_l/2$, la sección vale la mitad de su máximo; por tanto, Γ_l mide la anchura de la curva de resonancia y se le llama por ello *ancho* o *anchura de la resonancia*.[19]

[19] A las curvas de resonancia que tienen la forma de la ecuación (20.94) como función de E se les llama *lorentzianas*. Una distribución lorentziana no tiene momentos (es decir, todos son

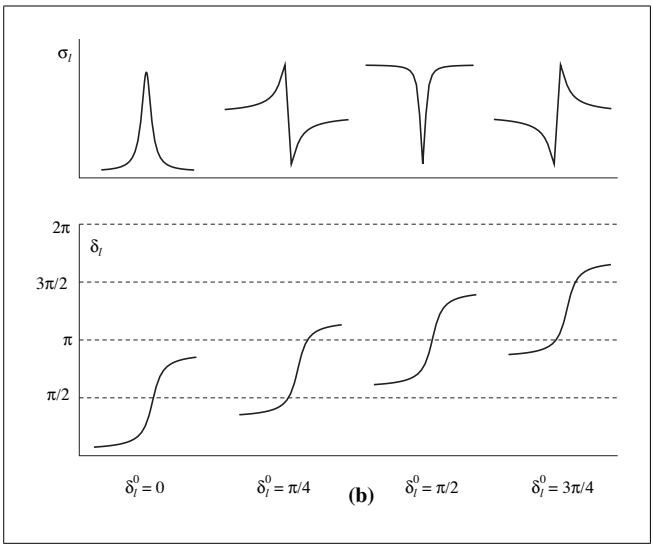

Figura 20.8. *Fase y resonancias.* (a) *En la región de una resonancia la fase correspondiente cambia bruscamente con la energía por el ángulo* π *y la sección diferencial alcanza un máximo muy pronunciado y agudo si la fase del fondo es pequeña.* (b) *Sin embargo, para* δ_l^0 *grande no se presenta la resonancia; incluso puede darse una antirresonancia.*

Los resultados anteriores admiten una interpretación muy interesante. Vimos en el capítulo 13 que la solución asintótica de la ecuación de Schrödinger en $r \to \infty$ tiene la forma general

$$u = A(E)e^{-\alpha r} + B(E)e^{\alpha r}, \tag{20.95}$$

donde $\alpha \equiv -ik = \sqrt{-2mE}/\hbar$ es real para estados ligados ($E < 0$) e imaginaria para estados dispersivos. Reescribiendo esta solución en la forma usual de la teoría de dispersión, es decir, como

$$u = C(E)\,\mathrm{sen}(kr + \delta_l),$$

infinitos) a partir del segundo. Por su importancia e interés generales, es útil agregar algunos comentarios adicionales sobre esta distribución.

En matemáticas la distribución de Lorentz se escribe en la forma

$$P(x) = \frac{1}{\pi}\frac{1}{1+x^2},$$

y se le conoce con el nombre de distribución de Cauchy. Es usual caracterizar esta distribución por su anchura Γ:

$$P_\Gamma(x) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma}{x^2+\Gamma^2}.$$

Sin embargo, la invariancia de escala

$$P_\Gamma(\lambda x)d(\lambda x) = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma/\lambda}{x^2+(\Gamma/\lambda)^2} = P_{\Gamma/\lambda}(x)dx,$$

combinada con la ausencia de momentos a partir del segundo, implican la *inexistencia de una escala natural* asociada a esta distribución, por lo que las fluctuaciones de x se dan a todas las escalas por igual.

se obtiene la relación:[20]

$$e^{2i\delta_l} = -\frac{A}{B}.$$

Por lo tanto, la amplitud f_l puede escribirse en la forma (véase la ecuación (20.64)):

$$f_l = \frac{e^{2i\delta_l} - 1}{2ik} = -\frac{1}{2ik}\frac{A+B}{B}. \tag{20.96}$$

Ahora observamos que cuando la energía es negativa (o sea, para estados ligados) α es positiva y el segundo término de la ecuación (20.95) es divergente, por lo que se hace necesario tomar la solución que corresponde a $B(E) = 0$. Es decir, los estados ligados corresponden a los valores (negativos) de la energía para los cuales se anula el coeficiente B de la solución general (20.95). Pero a partir de (20.96) observamos que la amplitud f_l tiene un polo simple en $B = 0$; es decir, la amplitud de dispersión, considerada como una función de la energía, tiene polos simples a las energías que corresponden a los estados ligados. En el problema (20.18) se da un ejemplo concreto de este importante resultado, al que regresaremos más adelante.[21]

Regresando ahora a la dispersión resonante, observamos de la ecuación (20.93) que $f(\theta, E)$ tiene un polo simple para la energía *compleja*:[22]

$$E = E_r - \frac{i}{2}\Gamma_l. \tag{20.97}$$

Esto sugiere interpretar una resonancia como un estado ligado, pero con energía positiva y metaestable, es decir, que se desintegra "espontáneamente" con vida media relativamente larga. Esto se ve con claridad recordando que la función de onda estacionaria lleva el factor $e^{-iEt/\hbar}$, el cual se transforma en este caso en $e^{-iEt/\hbar} = e^{-iE_rt/\hbar}\, e^{-\Gamma t/2\hbar}$, por lo que la densidad de probabilidad *decrece* con el tiempo como $\rho \sim e^{-\Gamma t/\hbar}$, es decir el estado se está despoblando con una vida media dada por

$$T = \frac{\hbar}{\Gamma}. \tag{20.98}$$

En otras palabras, $\Gamma/\hbar$ es la probabilidad de decaimiento de la resonancia por unidad de tiempo. La conclusión que se obtiene de este análisis es que una resonancia puede interpretarse como una partícula compuesta inestable, es decir, como un estado cuasi-estacionario de la partícula blanco y el proyectil, estado que posee números cuánticos bien definidos (masa en reposo $= E_r c^{-2}$, espín $= l$, etc.) y cuya estabilidad está medida por la "anchura" Γ. Con base en estos resultados, con frecuencia se define formalmente una resonancia como un polo simple en la amplitud de dispersión

[20] En efecto, esta relación conduce a

$$u = Ae^{-i\delta_l}\left[e^{i(kr+\delta_l)} - e^{-i(kr+\delta_l)}\right],$$

y ambos términos han adquirido la fase δ_l.

[21] Un argumento similar se encontró en la sección 6.2 (ecuaciones 6.28), a partir de las propiedades de los coeficientes de transmisión.

[22] Este resultado muestra que el parámetro E, que hemos introducido en las expresiones anteriores, no es realmente la energía, sino un elemento más complicado, capaz de tomar valores complejos, y cuya parte real es una energía. La forma de hablar empleada arriba, y que es usual, es meramente convencional y no debe asignársele mayor peso.

(o en la matriz S) para una energía compleja.[23] Esta definición es esencialmente equivalente a la usada antes, en términos de la fase creciente que pasa por $\pi/2$ y cambia por π dentro de un intervalo pequeño de energía.

Con el objeto de adquirir más intuición respecto a este fenómeno conviene analizar un ejemplo específico.[24] Para ello utilizaremos el pozo esférico uniforme, problema que resolvimos parcialmente en la sección 13.7. Como referencia, es conveniente analizar primero el caso repulsivo, $V_0 > 0$. Si prestamos atención sólo al caso $E < V_0$, la ecuación radial de Schrödinger se escribe como sigue (sólo consideraremos la onda s):

$$\begin{aligned} u'' + k^2 u &= 0, \quad r > a, \\ u'' - k_2^2 u &= 0, \quad r < a, \end{aligned} \tag{20.99}$$

en donde a es el radio del pozo, $k^2 = 2mE/\hbar^2$ y $k_2^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$. Si escribimos la solución en la forma

$$u = \begin{cases} A \operatorname{senh} k_2 r, & r < a \\ \operatorname{sen}(kr + \delta_0), & r > a, \end{cases}$$

de la condición de que ambas expresiones empaten en $r = a$ se sigue que (con $ka \ll 1$):

$$\delta_0 = \operatorname{arc\,tg}\left[\frac{k}{k_2}\operatorname{tgh} k_2 a\right] - ka \simeq ka\left[\frac{\operatorname{tgh} Ka}{Ka} - 1\right], \tag{20.100}$$

en donde $K = \sqrt{2mV_0}/\hbar = \sqrt{k_2^2 + k^2}$. La magnitud de este corrimiento de fase crece monótonamente desde cero hasta ka conforme el valor de V_0 pasa de cero a ∞. La sección total es

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\operatorname{sen}^2\delta_0 = 4\pi a^2\left(1 - \frac{\operatorname{tgh} Ka}{Ka}\right)^2 \tag{20.101}$$

y crece monótonamente de su valor mínimo 0 (para $V_0 = 0$) hasta su máximo

$$\sigma_{\text{máx}} = 4\pi a^2, \tag{20.102}$$

que corresponde a $V_0 = \infty$. Vemos que en este caso no hay ningún fenómeno resonante.

Veamos ahora el caso del potencial atractivo. Si seguimos el mismo procedimiento, obtenemos para el corrimiento de fase de la onda s

$$\delta_0 = \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{k}{k_1}\operatorname{tg} k_1 a\right) - ka, \tag{20.103}$$

en donde $k_1 = \sqrt{2m(E + V_0)}/\hbar$; la profundidad del pozo es $-V_0$, de manera que $V_0 > 0$. La expresión (20.103) muestra que δ_0 (y por lo mismo σ) cambia ahora

[23] Las propiedades de analiticidad de la matriz S y su relación con las resonancias es un tema sutil, ampliamente estudiado en la literatura especializada. Véase por ejemplo el texto de Galindo y Pascual (1990).

[24] Un ejemplo unidimensional se vio en la sección 6.2 con el pozo rectangular en resonancia ($T = 1$), ecuación (6.27).

periódicamente conforme V_0 crece. Supóngase, en particular, que $k_1 a \simeq \pi/2$; en este caso δ_0 corresponde a una resonancia, pues toma el valor $\pi/2$ y la sección total resulta, usando la ecuación (20.66a):

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} = \frac{4\pi a^2}{(ka)^2}. \tag{20.104}$$

El numerador de esta última expresión, $4\pi a^2$, es el valor máximo de la sección no resonante dada por la ecuación (20.102); aparece aquí dividido entre el cuadrado de ka, que es mucho menor que la unidad a bajas energías; luego, la sección resonante puede ser mucho mayor que la producida por dispersión potencial.

Para investigar la conexión entre la energía de resonancia y la de los estados ligados, partimos de la expresión (exacta) para los corrimientos de fase del pozo esférico atractivo introduciendo las ecuaciones (13.107) en la condición de continuidad (13.106); se obtiene

$$\operatorname{tg} \delta_l = \frac{k j_l(k_1 a) j_l'(ka) - k_1 j_l(ka) j_l'(k_1 a)}{k j_l(k_1 a) n_l'(ka) - k_1 n_l(ka) j_l'(k_1 a)}. \tag{20.105}$$

A bajas energías, cuando $ka \ll 1$, es posible simplificar considerablemente esta expresión, manteniendo $k_1 a$ arbitrario. Si éste es el caso podemos usar las expresiones aproximadas (20.79) para las funciones de Bessel esféricas; resulta

$$\operatorname{tg} \delta_l = \frac{(ka)^{2l+1}}{(2l+1)!!(2l-1)!!} \frac{l j_l(k_1 a) - k_1 a j_l'(k_1 a)}{(l+1) j_l(k_1 a) + k_1 a j_l'(k_1 a)}. \tag{20.106}$$

De paso, vemos que a energías suficientemente bajas $k_1 \simeq K(V_0)$ no depende más de k y se obtiene un caso particular de (20.81). Existe una resonancia cuando el denominador de la expresión anterior se anula, es decir, en los valores de V_0 para los cuales se cumple que

$$(l+1) j_l(k_1 a) + k_1 a j_l'(k_1 a) = 0. \tag{20.107}$$

Si suponemos que $k_1 a \gg 1$, podemos pasar al límite asintótico y reescribir (20.107) en términos de funciones trigonométricas. Resulta:

$$(l+1) \cos\left(k_1 a - \frac{l+1}{2}\pi\right) - k_1 a \operatorname{sen}\left(k_1 a - \frac{l+1}{2}\pi\right) = 0,$$

es decir,

$$\operatorname{tg}\left(k_1 a - \frac{l+1}{2}\pi\right) - \frac{l+1}{k_1 a} \simeq 0. \tag{20.108}$$

Las soluciones aproximadas de esta ecuación,

$$k_1 a - \frac{l}{2}\pi = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, \tag{20.109}$$

coinciden con la condición que determina los estados ligados del pozo (véase el problema 20.13). Por ejemplo, la condición $k_1 a = \pi/2$, que encontramos como la primera solución ($n = 0$) para estados s, corresponde a la condición encontrada

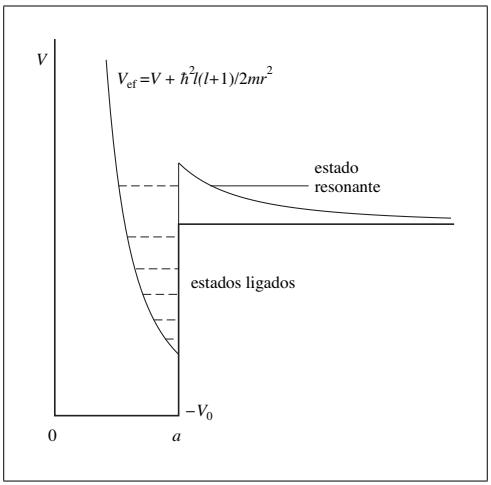

Figura 20.9. *La barrera centrífuga modifica el potencial y permite la aparición de estados ligados con $E > 0$; a estas energías (o, en su caso, a las muy cercanas a cero para estados s) ocurre la dispersión resonante. Aunque en la gráfica se ilustra un potencial rectangular y los niveles ligados que le corresponden, el mismo fenómeno tiene lugar para cualquier potencial continuo atractivo.*

en la sección 13.6 para la existencia de un sólo estado ligado en el pozo esférico del deuterón, ecuación (13.102). En este caso, la pequeñez de la energía del estado ligado y la pequeñez de la energía de colisión las hacen casi iguales y aparece la resonancia. El caso general se ilustra en la figura 20.9. Para $l \neq 0$ la barrera centrífuga permite la aparición de estados ligados con energías positivas; las energías de resonancia corresponden de manera muy aproximada a ellas.[25]

En términos cualitativos podríamos describir el fenómeno diciendo que así como las partículas dentro del pozo tienen una probabilidad finita de escapar y desligarse, las que se encuentran fuera con $E > 0$ durante una colisión tienen una probabilidad finita de entrar al pozo y quedar ligadas formando un estado resonante que decae con vida media $\hbar/\Gamma$. Ésta claro que esto sólo puede ocurrir con energías que corresponden esencialmente a las de los estados (cuasi) estacionarios del pozo, pues a otras energías el sistema es mucho menos estable. Desde este punto de vista un tanto más intuitivo, una resonancia es una estructura enteramente equivalente a cualquier otra "partícula" compuesta cuántica, concebida como un estado ligado de sus partes constitutivas. Más adelante se retoma este tema desde una perspectiva más amplia (véase la subsección 20.10.2)).

*20.7. Dispersión inelástica

Cuando la energía de colisión es suficientemente elevada, además de la dispersión elástica pueden producirse procesos inelásticos que modifican el estado interno de las partículas; pueden darse fenómenos de excitación o ionización, transformación de unas partículas en otras, creación de nuevas partículas como resultado de la colisión, etc. Debido a estos fenómenos, el estudio de las colisiones inelásticas es un tema central de la física moderna y, en especial, de la física de altas energías

[25] Una situación similar la encontramos en problemas unidimensionales de dispersión resonante en el capítulo 6 (por ejemplo, en conexión con el potencial mostrado en la figura 6.11). En este momento puede ser útil revisar aquellos resultados para establecer las debidas relaciones entre ambos tratamientos.

(también llamada de partículas elementales). Cuando se ha rebasado el umbral de los procesos inelásticos, se acostumbra decir que cada posible proceso físico diferente corresponde a (se realiza en) un *canal de reacción*. En este lenguaje, hasta el momento hemos estudiado sólo procesos en el *canal elástico*. Por referirse a una variedad tan amplia de fenómenos físicos e involucrar todo tipo de posibles interacciones, no es posible construir una teoría general de procesos inelásticos en términos de primeros principios. Por ello se hace necesario proceder por la vía fenomenológica.

La forma más simple de introducir los procesos inelásticos se obtiene partiendo de la expresión general para la amplitud de dispersión en términos de la matriz S, ecuaciones (20.63) y (20.64):

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_l (2l+1)(S_l - 1)P_l(\cos\theta). \tag{20.110}$$

La existencia de procesos inelásticos implica que una parte del flujo incidente será absorbida, por lo que se tendrá que $|S_l|^2 < 1$. Esto puede justificarse recordando el cálculo general que se hizo de la sección diferencial, que condujo a la ecuación (20.11), la que contiene el factor $k/k_0 = \sqrt{E_f/E_i}$; en el caso inelástico la energía con que salen las partículas dispersadas E_f es menor que la energía de entrada, es decir, $E_f < E_i$ y resulta $k/k_0 < 1$. Esto es lo que se está tomando en cuenta al considerar que $|S_l|^2 < 1$, o al escribir la ecuación (20.115) más adelante. La sección elástica la definimos igual que antes, mediante el flujo dispersado, lo que da

$$\sigma_{\rm el} = \int_\Omega |f(\theta)|^2\, d\Omega = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)|1 - S_l|^2. \tag{20.111}$$

Por otra parte, el flujo absorbido es proporcional a $1-|S_l|^2$; esto nos permite definir la *sección reactiva* (es decir, la sección de procesos inelásticos) como:[26]

$$\sigma_{\rm r} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1 - |S_l|^2). \tag{20.112}$$

La *sección total* se define como la suma de las secciones elástica e inelástica:

$$\sigma_{\rm t} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1 - {\rm Re}S_l). \tag{20.113}$$

En las expresiones anteriores observamos que cuando $S_l = 1$ no hay proceso alguno, ni elástico ni inelástico. Cuando $S_l = 0$ se tiene absorción total y la sección inelástica alcanza su máximo valor $\sigma_{\rm r}^{(l)} = \pi(2l+1)/k^2$, que coincide con el de la sección elástica. Por último, cuando $S_l = -1$, el proceso es puramente elástico y la sección de dispersión elástica alcanza su máximo valor $\sigma_{\rm el}^{(l)} = 4\pi(2l+1)/k^2$, mientras que la sección de reacción se anula. Vemos que siempre que la sección reactiva es diferente de cero, también lo es la sección elástica; en otras palabras, la presencia de procesos inelásticos implica la existencia simultánea de procesos elásticos. Se acostumbra "explicar" este fenómeno como una manifestación de los efectos de difracción, diciendo que un blanco opaco que absorbe parte del haz

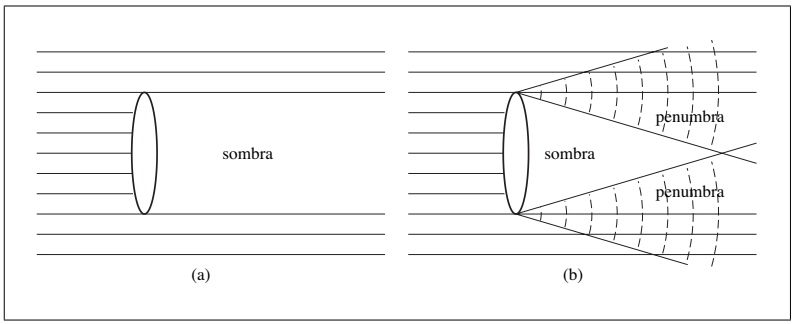

Figura 20.10. *Un disco totalmente absorbente de partículas produce una sombra detrás de él, como se muestra en* (a). *Sin embargo, en el caso de tratarse de ondas, se produce difracción en los bordes; la onda difractada cubre parcialmente la sombra, como se ve en* (b). *Fenómenos análogos de difracción ocurren en el caso cuántico, por lo que la presencia de absorción implica la presencia simultánea de dispersión elástica, que será más o menos pronunciada dependiendo de qué tan suave o abruptamente están definidos los bordes del blanco.*

incidente posee necesariamente bordes, en los cuales se difractan elásticamente las partículas incidentes. La situación se ilustra en la figura 20.10.

De la ecuación (20.110) se sigue que

$$\mathrm{Im}f(0) = \frac{1}{2k}\sum(2l+1)(1-\mathrm{Re}S_l) = \frac{k}{4\pi}\sigma_{\mathrm{t}},$$

por lo que el teorema óptico mantiene su validez cuando hay absorción, como se había señalado antes, pero aplicado a la sección total (véase el problema 20.17):

$$\sigma_{\mathrm{t}} = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0). \tag{20.114}$$

Esta expresión también es válida para partículas con espín.

Una forma simple de introducir la absorción es consideran fases complejas en vez de reales. De manera equivalente, podemos escribir

$$S_l = \eta_l e^{2i\delta_l}, \tag{20.115}$$

donde δ_l y η_l (los coeficientes de absorción) son reales; está claro que

$$0 \leq \eta_l \leq 1. \tag{20.116}$$

De (20.62) vemos que esto equivale a hacer el cambio $C_l \to \sqrt{\eta_l}C_l$, o bien, $|C_l|^2 \to \eta_l\,|C_l|^2$, con $\eta_l < 1$ para considerarla absorción de la onda l. En términos de estos coeficientes, tenemos

$$\sigma_{\mathrm{el}} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l(2l+1)[(1-\eta_l)^2 + 4\eta_l\,\mathrm{sen}^2\,\delta_l], \tag{20.117a}$$

[26] Esto equivale a considerar que la absorción reduce la magnitud de la amplitud C_l en la ecuación (20.59).

$$\sigma_{\rm r} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1-\eta_l^2), \tag{20.117b}$$

$$\sigma_{\rm t} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1-\eta_l+2\eta_l \,\mathrm{sen}^2\,\delta_l). \tag{20.117c}$$

Cuando la energía de colisión excede la energía de umbral para la aparición de procesos inelásticos, los coeficientes de absorción dejan de ser iguales a uno y los elementos de la matriz S en el canal elástico dejan de ser de módulo 1; esto se compensa con la aparición de elementos no diagonales de S, que relacionan el canal de entrada con los canales inelásticos abiertos a la reacción. Si denotamos con a el canal de entrada y con b cualquier canal inelástico abierto, podemos definir la amplitud f_{ab} de la transición $a \to b$ mediante los elementos de la matriz S que conectan estos canales ($S^{(l)} \equiv S_l$):

$$f_{ab} = \frac{1}{2i\sqrt{k_a k_b}}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)S_{ab}^{(l)}P_l(\cos\theta). \tag{20.118}$$

Esta expresión es una generalización natural de la ecuación (20.63), que toma en cuenta que por ser $a \neq b$ no existen elementos diagonales. La amplitud f_{ab} proporciona la dependencia angular de la función de onda asintótica (partícula libre) en el canal b, según la expresión

$$\psi_b = \sqrt{\frac{m_b}{m_a}}f_{ab}(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}, \tag{20.119}$$

en donde m_a y m_b son las masas reducidas del sistema inicial (en el canal a) y final (en un canal b). La sección diferencial para la producción del canal b a partir del a se obtiene usando la ecuación (20.11):

$$\frac{d\sigma_{ab}}{d\Omega_b} = |f_{ab}|^2\frac{p_b}{p_a}. \tag{20.120}$$

Como ejemplo aplicaremos la teoría al caso de un disco negro. Se trata de un cuerpo de sección circular totalmente absorbente y con bordes muy bien definidos, sobre el cual inciden los proyectiles. Supondremos que la energía es alta, de tal manera que $kR > 1$, en donde R es el radio del disco. Puesto que los bordes están bien definidos y la energía es alta (la longitud de onda de de Broglie es muy pequeña respecto de R), podemos considerar que mientras que las componentes con momento angular no mayor que $L = kR$ serán totalmente absorbidas, el resto no es alterado gravemente por el disco. Por lo tanto, escribimos

$$\eta_l = 0, \quad l < L = kR, \tag{20.121a}$$

$$\eta_l = 1,\ \delta_l = 0, \quad l > L. \tag{20.121b}$$

Obtenemos así (para $L \gg 1$):

$$\sigma_{\rm r} = \sigma_{\rm elás} = \frac{\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{L}(2l+1) = \frac{\pi}{k^2}\,(L+1)^2 \simeq \frac{\pi}{k^2}L^2,$$

es decir,

$$\sigma_{\text{elás}} = \sigma_{\text{r}} = \pi R^2, \tag{20.122a}$$

y la sección total resulta

$$\sigma_{\text{t}} = 2\pi R^2. \tag{20.122b}$$

Que la sección elástica y la inelástica resulten iguales en este caso significa que el hueco πR^2 dejado por la sombra es totalmente llenado por las partículas dispersadas a distancia suficientemente lejana del blanco. Como las condiciones (20.121) son equivalentes a exigir que $S_l = 0$ para $l < L$ y que $S_l = 1$ para $l > L$, tendremos que

$$f(\theta) = \frac{i}{k} \sum_{l=0}^{L} \left(l + \frac{1}{2} \right) P_l(\cos\theta), \tag{20.123}$$

y la sección diferencial resulta

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=0}^{L} \left(l + \frac{1}{2} \right) P_l(\cos\theta) \right|^2 . \tag{20.124}$$

El valor de esta expresión puede calcularse aproximadamente cuando la suma sobre l puede sustituirse por una integral sobre el parámetro continuo de impacto b (es decir, cuando $L \gg 1$). En este caso la difracción ocurre sobre ángulos muy pequeños y las funciones de Legendre pueden aproximarse por funciones de Bessel $P_l(\cos\theta) \simeq J_0(kb \operatorname{sen}\theta)$, en donde b está dado por $kb = l + 1/2$. Se obtiene

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \frac{1}{k^2} \left[\int_0^R db\, k^2 b J_0(kb \operatorname{sen}\theta) \right]^2 = R^2 \frac{J_1^2(kR \operatorname{sen}\theta)}{\operatorname{sen}^2\theta}. \tag{20.125}$$

Esta fórmula coincide precisamente con la que se obtiene para un fenómeno clásico de difracción (por ejemplo, de una onda sonora) por una *esfera* de radio R totalmente absorbente. Nótese la complicada dependencia angular de estos resultados.

*20.8. Efectos de intercambio y de espín

Cuando las partículas que intervienen en la colisión son iguales, la función de onda orbital debe poseer la simetría adecuada al espín total del sistema, según vimos en el capítulo 16. Este requerimiento se refleja en la sección diferencial, la que puede diferir mucho de la correspondiente sección calculada para partículas diferentes, como veremos a continuación. Para simplificar el análisis, recurriremos a los ejemplos más simples: la dispersión de dos bosones iguales de espín cero o de dos fermiones iguales de espín ½, despreciando los efectos de acoplamiento espín-órbita y espín-espín.

Si una partícula es dispersada en la dirección θ, la otra saldrá en la dirección $\pi - \theta$, por conservación del momento (recuérdese que la descripción se hace en el sistema CM). En otras palabras, el intercambio de las partículas iguales es equivalente al intercambio de los ángulos θ y $\pi - \theta$, es decir, a la inversión especular de las coordenadas relativas respecto del origen. Por lo tanto, la función de onda

orbital asintótica totalmente simetrizada se escribe en términos de la función de onda orbital

$$\psi(r,\theta) = e^{ikr\cos\theta} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r}$$

como una combinación par o impar,

$$\psi^{S,A} = \psi(r,\theta) \pm \psi(r,\pi-\theta) = e^{ikr\cos\theta} \pm e^{-ikr\cos\theta} + \frac{e^{ikr}}{r}[f(\theta) \pm f(\pi-\theta)]. \quad (20.126)$$

A partir de los resultados del capítulo 16 sabemos que la combinación par (simétrica) deberá usarse para el caso de los bosones de espín cero, o bien para fermiones en su estado de singulete (espín total cero), mientras que la combinación impar (antisimétrica) se utiliza para describir los fermiones en el estado de triplete (espín total 1). Esto puede generalizarse, en el sentido de que ψ^S corresponde al caso de espín total par, mientras que ψ^A corresponde al caso en que las partículas iguales se acoplan a espín total impar.[27] Por lo tanto, para espín total cero (en general, par), tendremos

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = |f(\theta) + f(\pi-\theta)|^2, \quad (20.127)$$

mientras que para partículas iguales con espín total 1 (en general, impar) deberemos escribir

$$\frac{d\sigma_A}{d\Omega} = |f(\theta) - f(\pi-\theta)|^2. \quad (20.128)$$

Con base en estos resultados queda en claro claro que los efectos de intercambio pueden ser sumamente importantes. Considérese, por ejemplo, la dispersión a un ángulo $\pi/2$; para este ángulo

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = 4\left|f\left(\frac{\pi}{2}\right)\right|^2, \quad \frac{d\sigma_A}{d\Omega} = 0.$$

En el primer caso, la interferencia entre los dos términos de intercambio es constructiva y la sección que resulta es mayor de la que existiría en caso de no interferencia, mientras que cuando el espín es 1, la interferencia destructiva anula la sección diferencial para $\theta = \pi/2$.

Las expresiones (20.127) y (20.128) se han escrito suponiendo que el sistema en interacción tiene un espín bien definido, es decir, que el haz que colisiona está totalmente polarizado. En la práctica es más frecuente el caso opuesto, es decir, que tanto el haz como el blanco se encuentren en estados no polarizados (que se describen como una superposición con *pesos* iguales de todos los posibles estados de espín, como se verá en el capítulo 21) y que durante las mediciones no se distingan los diferentes estados de espín del producto (es decir, se cuentan todos los estados finales independientemente de la dirección de su espín). En este caso, para calcular la sección debemos promediar sobre todos los posibles estados del espín total, asignando el mismo peso a cada uno. Por ejemplo, supongamos que se trata de electrones con los que podemos formar un singulete ψ^S y un triplete ψ^A, es decir, cuatro estados diferentes de espín. Por contener tres posibles estados igualmente

[27] Para la demostración de este resultado general, puede consultarse el texto de Landau y Lifshitz, sección 62.

probables, el peso del triplete es tres veces mayor que el del singulete, y la sección diferencial promediada sobre estados de espín total es

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\Omega} = \frac{1}{4}\frac{d\sigma_S}{d\Omega} + \frac{3}{4}\frac{d\sigma_A}{d\Omega}, \tag{20.129}$$

o, al desarrollar ($s = 1/2$),

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - \tfrac{1}{2}[f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f^*(\pi-\theta)f(\theta)]. \tag{20.130}$$

Como comparación, escribimos a continuación el valor que resulta para el caso de dos bosones de espín cero; al desarrollar la ecuación (20.127) obtenemos ($s = 0$):

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + [f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f^*(\pi-\theta)f(\theta)]. \tag{20.131}$$

El caso general, cuando las partículas iguales que colisionan tienen cada una espín s, se obtiene, de las fórmulas anteriores, sustituyendo el coeficiente del término de interferencia, 1/2 por $1/(2s+1)$ en (20.130) para el caso de fermiones, y el coeficiente 1 por $1/(2s+1)$ en (20.131) para el caso de bosones. Como ejemplo, supongamos que dos partículas cargadas colisionan. Si las partículas son diferentes, la sección diferencial de dispersión está dada por la fórmula de Rutherford, ecuación (20.36). Si las partículas son electrones, la sección diferencial para estados no polarizados resulta, sin embargo:[28]

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\Omega} = \left(\frac{me^2}{4p^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4\frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4\frac{\theta}{2}} - \frac{1}{\operatorname{sen}^2\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}}\right] = \left(\frac{me^2}{2p^2}\right)^2 \frac{4 - 3\operatorname{sen}^2\theta}{\operatorname{sen}^4\theta}, \tag{20.132}$$

expresión que es una forma no relativista de la llamada sección de Mott (1930) (notar que $p = mv/2$). Para el caso de dos partículas iguales de espín cero, como pudieran ser los piones por ejemplo, obtendríamos, sin embargo,

$$\frac{d\overline{\sigma}}{d\Omega} = \left(\frac{me^2}{4p^2}\right)^2 \left[\frac{1}{\operatorname{sen}^4\frac{\theta}{2}} + \frac{1}{\cos^4\frac{\theta}{2}} + \frac{2}{\operatorname{sen}^2\frac{\theta}{2}\cos^2\frac{\theta}{2}}\right] = \left(\frac{me^2}{2p^2}\right)^2 \frac{4}{\operatorname{sen}^4\theta}. \tag{20.133}$$

Cuando las partículas poseen espín, pueden producirse efectos debidos al acoplamiento espín-órbita, espín-espín, etc., lo que puede enriquecer considerablemente la teoría. Por ejemplo, debido al acoplamiento espín-órbita, la descripción de la dispersión de partículas de espín cero sobre partículas con espín 1/2 (por ejemplo, piones por protones) requiere de dos amplitudes independientes, una, f_+, asociada a los procesos en que el espín del fermión no cambia, y otra, f_-, que describe los procesos en que el espín del fermión se invierte (*spin-flip*). En términos de las amplitudes parciales a_l^+ y a_l^- que describen los estados con momento orbital l y momento angular total $j = l + 1/2$ y $j = l - 1/2$, respectivamente, se encuentra que

$$f = f_+ + f_- \frac{\mathbf{k}\times\mathbf{k}_0}{|\mathbf{k}\times\mathbf{k}_0|}\cdot\sigma, \tag{20.134}$$

[28] En estas fórmulas, m es la masa de las partículas, no la masa reducida.

en donde:[29]

$$f_+ = \frac{1}{k}\sum_l [(l+1)a_l^+ + la_l^-]P_l(\cos\theta), \tag{20.135a}$$

$$f_- = \frac{1}{k}\sum_l [a_l^+ - a_l^-]P_l(\cos\theta). \tag{20.135b}$$

La posibilidad de la inversión del espín hace que el estado final del sistema presente polarización (es decir, que el espín total quede orientado preferentemente en alguna dirección espacial), aun cuando el estado inicial sea no polarizado. Es obvio que conforme el espín se eleva, mayor será la riqueza de posibilidades y mayor la complejidad de la descripción y de la investigación experimental.

*20.9. Análisis de un experimento: dispersión pión-nucleón

Con el doble propósito de fijar el orden de magnitud de las cantidades en juego en un experimento usual entre partículas fundamentales a baja energía y de ver más directamente la conexión entre los datos experimentales y el análisis teórico, revisaremos brevemente algunos de los aspectos básicos de la dispersión elástica de π^+ por protones a bajas energías ($kR \lesssim 1$). En principio, podemos estudiar la interacción de cualquier pión (positivo, negativo o neutro) sobre cualquier nucleón (protón o neutrón); sin embargo, resulta que un número cuántico que se conserva en las interacciones nucleares, el llamado *isoespín* o *espín isotópico,* tiene valor bien definido ($= 3/2$) en el sistema $\pi^+ - p$, pero no en el $\pi^- - p$, por ejemplo, por lo que al concentrarnos en el proceso de dispersión elástica

$$\pi^+ p \to \pi^+ p \tag{20.136}$$

prestamos atención a eigenestados del isoespín total con $I = 3/2$, lo que simplifica considerablemente la descripción. De la dispersión de piones por nucleones se conocen experimentalmente las secciones totales elástica e inelástica, las secciones diferenciales, la polarización del nucleón dispersado, etc., para una gama amplia de energías. En la figura 20.11 se muestran la sección diferencial elástica a varias energías y la sección elástica y total como función de la energía para el proceso (20.136), a bajas energías.

Hasta energías del orden de las de la primera resonancia (200 MeV) se cumple que $kR \leq 1$, ya que el alcance del potencial nuclear es del orden de un radio nuclear, $R \sim 10^{-13}$ cm y con energía $E \approx E_r \simeq 200$ MeV tenemos (m_π es aproximadamente $140\,\mathrm{MeV/c^2}$):

$$k^2 \simeq \frac{2m_\pi E_r}{\hbar^2} = 2\frac{m_\pi c^2}{(\hbar c)^2}E_r \simeq 2\frac{140\times 200}{(2\times 10^{-11})^2} \simeq 1.4\times 10^{26}\,\mathrm{cm}^{-2},$$

es decir, $k \sim 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-1}$ y $kR \sim 1$. Luego podemos considerar que sólo las primeras ondas s, p, d, ... son de interés en esta región, manteniéndose el resto de fases

[29] La obtención de las ecuaciones (20.134) y (20.135) es un buen ejercicio de la teoría de momento angular que requiere el uso de proyectores. Su derivación puede verse, por ejemplo, en H. Muirhead, *The Physics of Elementary Particles* (Pergamon, 1965), Apéndice A.7(d).

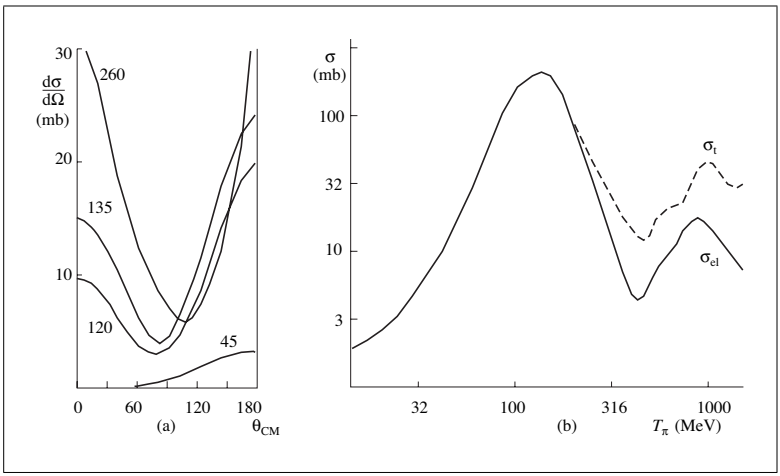

Figura 20.11. *En* (a) *se muestra la sección diferencial elástica de la dispersión de piones positivos por protones para diferentes energías (en el sistema* CM*). En* (b) *se muestra la sección experimental, con una resonancia a 200 MeV y otra más débil a 1350 MeV. Los procesos inelásticos tienen su umbral alrededor de los 300 MeV. Ambas ordenadas están en mbarn. La abscisa en la figura* (b) *se refiere a la energía cinética del pión en MeV en el sistema* CM.

seguramente muy pequeñas hasta estas energías. Si sólo las ondas s y p contribuyen apreciablemente, la sección diferencial deberá tener la forma (véase la ecuación (20.69)):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A + B\cos\theta + C\cos^2\theta, \tag{20.137}$$

que en efecto es compatible con los resultados experimentales, como lo confirma una revisión rápida de la figura 20.11(a). Por otra parte, si *suponemos* que la resonancia se debe a que una fase domina, ésta tendría que ser la componente p, pues está claro que a energías del orden de 200 MeV la sección diferencial es fuertemente anisotrópica. Podemos confirmar la plausibilidad de esta hipótesis con el siguiente cálculo. Con $l = 1$ y $s = 1/2$, podemos tener $j = 3/2$ y $j = 1/2$; para el caso $j = l + 1/2$, las ecuaciones (20.135) conducen a la sección

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2}(l+1)(1 - \eta_1 + 2\eta_1 \operatorname{sen}^2\delta_1).$$

Como estamos en la región elástica, $\eta_1 = 1$; además en la región de la resonancia deberá ser $\operatorname{sen}^2\delta_1 \simeq 1$ y la sección total tendrá su valor máximo

$$\sigma_{\text{máx}} = \frac{4\pi}{k^2}(l+1) = \frac{8\pi}{k^2}, \tag{20.138}$$

es decir,

$$\sigma_{\text{máx}} \simeq \frac{8\pi}{1.4}\,10^{-26} \simeq 0.2 \times 10^{-24}\,\text{cm}^2 = 200\,\text{mbarn},$$

valor muy cercano a los 195 mbarns experimentales (1 barn$= 10^{-24}\,\text{cm}^2$ es la medida usual para secciones producidas por interacciones nucleares). Concluimos

que aparentemente es posible entender los datos experimentales hasta 250-300 MeV como el resultado de la producción de un estado ligado resonante del sistema $\pi^+ p$ que domina los procesos elásticos. Esta resonancia o partícula se llama Δ_{33} y posee isoespín $3/2$ y espín $3/2$, según se sigue del análisis anterior; además, su masa en reposo es $M = M_p + m_\pi + 200\,\text{MeV} = 1238\,\text{MeV}$ y tiene una anchura Γ leída de la figura 20.11*b* de alrededor de 90 MeV.

El análisis detallado de los datos experimentales ha permitido establecer en forma razonablemente precisa los corrimientos de fase hasta energías de varios centenares de MeV (véase la figura 20.12). Este análisis confirma la validez de las conclusiones anteriores, como es de esperar. A partir de la determinación de los coeficientes A, B, C, ..., en la ecuación (20.137), como función de la energía se tienen que determinar las fases δ_{lJ}^I para $l = 0\,(J = 1/2)$ y $l = 1$ ($J = 1/2$ y $3/2$) con $I = 3/2$; estos desfasamientos bastan hasta energías no superiores a los 300 MeV; a energías mayores las componentes d, ..., comienzan a ganar importancia. La tarea no es simple en sí misma, pero se complica aún más debido a que se presenta una serie de ambigüedades producto de la no linearidad de las ecuaciones (ambigüedades llamadas de Yang, de Minami, etc.), en tal forma que si se usan N puntos experimentales para fijar N parámetros, existen 2^N soluciones posibles. Para obtener una solución única se requiere realizar una serie de experimentos adicionales (por ejemplo, estudiando la polarización, etc.), hasta lograr que sólo *una* de las posibles soluciones resulte compatible con todos los datos recogidos. Como la sección diferencial no se altera por un cambio del signo de todas las fases, existe además una ambigüedad en el signo, la que se elimina sólo mediante el estudio ya mencionado de la polarización (que cambia su signo con las fases) y de la sección diferencial a pequeños ángulos, donde es observable la interferencia entre la fuerza coulombiana y la nuclear. En el presente caso, esta interferencia resulta destructiva; como la fuerza coulombiana es repulsiva, la nuclear debe ser atractiva, lo que implica que la fase $\delta_{1,3/2}^{3/2}$ es positiva. Una serie de consideraciones teóricas adicionales permite eliminar algunas soluciones inapropiadas, pues conducen a inconsistencias. Este proceso (que tomó muchos años y en el que han intervenido numerosos equipos teóricos y experimentales) ha permitido determinar una solución única, parte de la cual se muestra en la figura 20.12, y que se conoce como Fermi I, pues corresponde a una de las soluciones encontradas por el grupo de Chicago dirigido por Fermi. Es interesante señalar que la solución alcanzada tiene el interés adicional de ser satisfactoria en la teoría, pues con modelos relativamente simples de fuerzas nucleares es posible predecir la existencia de una resonancia en el sistema $\pi^+ p$ en el estado $I = 3/2, J = 3/2$ alrededor de los 200 MeV (por ejemplo, el modelo de Chew y Low de 1956.).

*20.10. Teoría formal de la dispersión

En las secciones precedentes hemos visto los elementos de la teoría de la dispersión de partículas en la representación de coordenadas y en la descripción de Schrödinger; sin embargo, es posible proceder con más generalidad, sin vincular la descripción del proceso dispersivo a ninguna representación específica. En esta sección presentaremos breve e informalmente las ideas centrales de la teoría formal de la

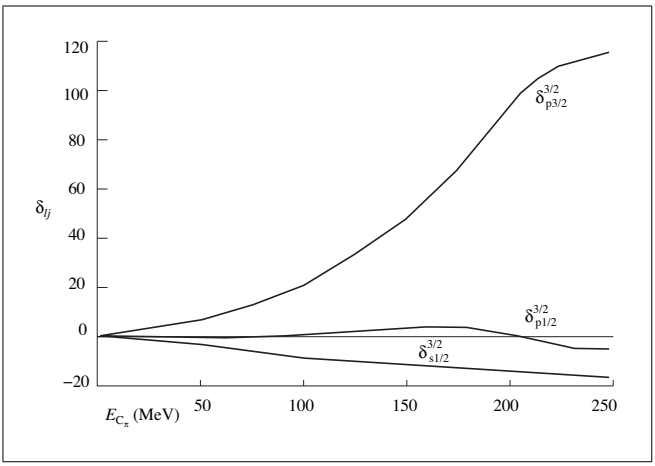

Figura 20.12. *Corrimientos de fase para dispersión pión-nucleón en el estado $I = 3/2$, como función de la energía. Obsérvese cómo el comportamiento de la fase $\delta^{3/2}_{p_{3/2}}$ responde a la descripción teórica de una resonancia con $I = 3/2$ y $J = 3/2$; ésta fue la primera resonancia entre hadrones descubierta experimentalmente (Fermi y col., 1954) de toda una serie hoy conocida, que incluye alrededor de 200.*

dispersión con el propósito de facilitar al lector su eventual transición a este tipo de tratamientos.[30]

Supondremos que el hamiltoniano $\hat{H}$, el cual contiene todas las interacciones y puede dar lugar a cualquier tipo de proceso, elástico o inelástico (incluyendo naturalmente creación de partículas, si es el caso), puede descomponerse en dos partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \tag{20.139}$$

Los eigenvectores y eigenvalores de $\hat{H}_0$ se consideran conocidos:

$$\hat{H}_0|\Phi_a\rangle = E_a|\Phi_a\rangle. \tag{20.140}$$

Usual, pero no necesariamente, $\hat{H}_0$ se toma como el hamiltoniano de las partículas libres; en ese caso, $\hat{V}$ es el potencial dispersor. En lo que sigue supondremos que a cada solución $|\Phi_a\rangle$ en el continuo corresponde una solución $|\Psi_a\rangle$ del problema completo, también en el continuo y con la misma energía E_a, es decir, que "al conectar" la interacción $\hat{V}$ la energía no se altera. Tendremos entonces que

$$\hat{H}|\Psi_a\rangle = E_a|\Psi_a\rangle. \tag{20.141a}$$

[30] El libro *Quantum Scattering Theory* editado por M. Ross (Indiana University Press, 1963) contiene una colección de trabajos fundamentales sobre la teoría de la dispersión de W. Brenig y R. Haag (Teoría general de procesos de colisión), C. Møller (Propiedades generales de la matriz S), R. G. Newton (Propiedades analíticas de la función de onda radial), B. A. Lippmann y J. Schwinger (Principios variacionales en la teoría de dispersión) y M. Gell-Mann y M. L. Goldberger (Teoría formal de la dispersión). Se recomienda la lectura de esta excelente obra al estudiante interesado en adquirir una sólida preparación en el tema.

Para establecer una conexión entre $|\Phi_a\rangle$ y $|\Psi_a\rangle$ reescribimos la ecuación anterior con ayuda de (20.139) y (20.140) en la forma

$$(E_a - \hat{H}_0)|\Psi_a\rangle = (E_a - \hat{H}_0)|\Phi_a\rangle + \hat{V}|\Psi_a\rangle, \tag{20.141b}$$

de donde obtenemos, al multiplicar por el operador $(E_a - \hat{H}_0)^{-1}$:

$$|\Psi_a\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}_0}\hat{V}|\Psi_a\rangle. \tag{20.142}$$

La expresión (20.142) está mal definida, pues $(E_a - \hat{H}_0)^{-1}$ posee una singularidad en E_a. Obviamos la dificultad definiendo dos operadores $(E_a - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon)^{-1}$ que en el límite $\varepsilon \to 0^+$ se reducen al anterior, pero dan sentido preciso a la expresión (20.142). Luego podemos definir dos conjuntos de estados, $|\Psi_a^+\rangle$ y $|\Psi_a^-\rangle$, que suelen llamarse *estados entrante* y *saliente,* respectivamente, que son las soluciones de las ecuaciones

$$|\Psi_a^\pm\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon}\hat{V}|\Psi_a^\pm\rangle. \tag{20.143}$$

Éstas son las llamadas *ecuaciones de Lippmann-Schwinger* (véase el problema 20.19). Al pasar a una representación específica estas expresiones se transforman en ecuaciones integrales de Fredholm. En efecto, en la representación continua ξ, por ejemplo, con

$$\psi_a^\pm(\xi) = \langle\xi|\Psi_a^\pm\rangle \quad \text{y} \quad \varphi_a(\xi) = \langle\xi|\Phi_a\rangle,$$

tendremos que

$$\psi_a^\pm(\xi) = \varphi_a(\xi) + \int K_a^\pm(\xi,\xi')\psi_a^\pm(\xi')\,d\xi',$$

en donde el núcleo está dado por

$$K_a^\pm(\xi,\xi') = \langle\xi|\frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon}\hat{V}|\xi'\rangle.$$

Es conveniente introducir los operadores $\hat{G}_a^\pm$ retardado y avanzado definidos como en la ecuación (17.115):

$$\hat{G}_a^\pm = \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon} = \lim_{\varepsilon\to 0}\sum_b \frac{|\Phi_b\rangle\langle\Phi_b|}{E_a - E_b \pm i\varepsilon}, \tag{20.144}$$

donde el límite $\varepsilon \to 0$ debe tomarse al final de los cálculos, en términos de los cuales las ecuaciones de Lippmann-Schwinger toman la forma

$$|\Psi_a^\pm\rangle = |\Phi_a\rangle + \hat{G}_a^\pm\hat{V}|\Psi_a^\pm\rangle, \tag{20.145a}$$

o lo que es equivalente:[31]

$$|\Psi_a^\pm\rangle = \frac{1}{1 - \hat{G}_a^\pm\hat{V}}|\Phi_a\rangle \equiv \hat{\Omega}^\pm|\Phi_a\rangle, \tag{20.145b}$$

[31] Se utilizan las identidades $\frac{1}{A+B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A}B\frac{1}{A+B} = \frac{1}{A} - \frac{1}{A+B}B\frac{1}{A}$, o bien directamente de $|\Phi_a\rangle = (1 - \hat{G}\hat{V})|\Psi_a\rangle$.

donde

$$\hat{\Omega}^{\pm} = 1 + \hat{G}_a^{\pm}\hat{V} + \hat{G}_a^{\pm}\hat{V}\hat{G}_a^{\pm}\hat{V} + \cdots = 1 + \sum_n \left(\hat{G}_a^{\pm}\hat{V}\right)^n. \tag{20.145c}$$

El desarrollo que se ha obtenido es un desarrollo de Born, similar al utilizado previamente. El operador $\hat{\Omega}$ transforma cada vector de la base no perturbada en el correspondiente vector perturbado, y juega un papel similar al del operador $\hat{S}$ (que no debe confundirse con el del mismo nombre que se introduce más adelante, ecuación (20.147)) introducido con la ecuación (14.125).

20.10.1. Matriz S y matriz T

Podemos ahora escribir una variante de las ecuaciones de Lippmann-Schwinger en la forma

$$|\Psi_a^{\pm}\rangle = |\Phi_a\rangle + \hat{G}_a^{\pm}\hat{V}\hat{\Omega}^{\pm}|\Phi_a\rangle \equiv |\Phi_a\rangle + \hat{G}_a^{\pm}\hat{T}^{\pm}|\Phi_a\rangle, \tag{20.145d}$$

donde se introdujo el *operador de transición* $\hat{T}$

$$\hat{T}^{\pm} = \hat{V}\hat{\Omega}^{\pm}. \tag{20.145e}$$

Ahora podemos escribir para los estados salientes ($\hat{T} = \hat{T}^{+}$, y omitiendo el operador lím que debe aplicarse al final de los cálculos):

$$|\Psi_a^{+}\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}_0 + i\varepsilon}\hat{T}|\Phi_a\rangle, \tag{20.145f}$$

$$|\Psi_a^{+}\rangle = |\Phi_a\rangle + \sum_b |\Phi_b\rangle \frac{\langle\Phi_b|\,\hat{T}|\Phi_a\rangle}{E_a - E_b + i\varepsilon}. \tag{20.145g}$$

Los elementos de la matriz de transición pueden escribirse alternativamente en la forma

$$T_{ba} = \langle\Phi_b|\,\hat{T}|\Phi_a\rangle = \langle\Phi_b|\,\hat{V}|\Psi_a^{+}\rangle. \tag{20.145h}$$

Estos resultados nos proporcionan un desarrollo perturbativo alterno para interacciones independientes del tiempo. De (20.145e) y (20.145c) se sigue que

$$\begin{aligned}\hat{T} = \hat{V}\hat{\Omega}^{+} = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{V} + \cdots &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\left[\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{V} + \cdots\right] \\ &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{V}\hat{\Omega}^{+},\end{aligned}$$

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_a^{+}\hat{T} = \hat{V} + \hat{V}\frac{1}{E_a - \hat{H}_0 + i\varepsilon}\hat{T}. \tag{20.145i}$$

Es conveniente considerar con más detalle el papel que desempeñan los desplazamientos $\pm i\varepsilon$ en los denominadores del propagador (aquí y en la sección 17.7). Para ver esto considérese la fuerza $F(t) = F(0)e^{\varepsilon t}$ para $t \leq 0$, $F(t) = 0$ para $t > 0$. Esta fuerza se desconecta adiabáticamente (de manera muy lenta) cuando $t \to -\infty$ y se interrumpe de manera brusca en $t = 0$. Su transformada de Fourier es

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{F_0}{i\,(\omega - i\varepsilon)},$$

y tiene un polo en $\omega = i\varepsilon$. Con $\varepsilon = 0$ no hay desconexión adiabática ($F(t)$ permanece constante) y el polo se localiza en el origen. Vemos así que la determinación del propagador retardado con el cambio $\omega \to \omega - i\varepsilon$ en el denominador equivale a introducir el factor $e^{-\varepsilon|t|}$, o sea la hipótesis (de desconexión) adiabática en el remoto pasado en la teoría de perturbaciones. El cambio de signo de ε se aplica al caso avanzado.

Además de las soluciones $|\Psi_a^{\pm}\rangle$ en el continuo, el hamiltoniano $\hat{H}$ puede poseer estados ligados $|\Psi_k^{\text{lig}}\rangle$; los estados entrantes (o los salientes) más los ligados forman un conjunto completo:

$$\int_a |\Psi_a^{\pm}\rangle\langle\Psi_a^{\pm}| + \sum_k |\Psi_k^{\text{lig}}\rangle\langle\Psi_k^{\text{lig}}| = 1, \tag{20.146}$$

en donde podemos tomar cualquiera de los dos signos para ε.

Prestemos atención ahora a la matriz $\hat{S}$ de dispersión. El proceso de dispersión puede describirse como la transformación de un estado entrante en uno saliente realizada por el operador $\hat{S}$ de dispersión, escribiendo[32]

$$|\Psi_{\text{sal}}\rangle = \hat{S}|\Psi_{\text{en}}\rangle. \tag{20.147}$$

Es fácil conectar el operador $\hat{S}$ con el operador de evolución del sistema introducido en la sección 9.5. En efecto, usando la ecuación (9.40a) podemos escribir el estado en el tiempo t en términos del estado en el tiempo t_0 en la forma

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{S}(t_0, t)|\Psi(t_0)\rangle,$$

en donde $\hat{S}(t)$ está definido por (9.39). El estado entrante describe ahora el sistema antes de la interacción, mientras que el saliente corresponde al caso en que la interacción se ha realizado íntegramente; luego puede escribirse

$$|\Psi_{\text{en}}\rangle = |\Psi(-\infty)\rangle; \quad |\Psi_{\text{sal}}\rangle = |\Psi(\infty)\rangle, \tag{20.148}$$

y de (20.l47) y (20.148) se sigue que

$$\hat{S} = \lim_{t_0 \to -\infty,\, t \to \infty} \hat{S}(t_0, t). \tag{20.149}$$

De la unitaridad del operador de evolución se sigue que el operador $\hat{S}$ es unitario. Sea ahora el estado entrante un estado dado de un conjunto completo $|n\rangle$; en concreto, sea $|\Psi_{\text{en}}\rangle = |i\rangle$. El estado saliente lo podemos expresar en términos de este conjunto como

$$|\Psi_{\text{sal}}\rangle = \sum_n a_n |n\rangle.$$

La amplitud de un estado $|f\rangle$ cualquiera en $|\Psi_{\text{sal}}\rangle$ es

$$\langle f|\Psi_{\text{sal}}\rangle \equiv a_f = \langle f|\hat{S}|\Psi_{\text{en}}\rangle = \langle f|\hat{S}|i\rangle \equiv S_{fi}, \tag{20.150}$$

que muestra que el elemento fi de la matriz $\hat{S}$ es la amplitud del estado $|f\rangle$ en el estado dispersado producido a partir del estado entrante $|i\rangle$.

[32] Esta definición es similar a la que se utilizó en el caso unidimensional, ecuación (6.31).

Es posible expresar la matriz $\hat{S}$ en términos de los estados entrantes y salientes; por ejemplo, considerando que la suma se extiende sobre todos los posibles estados, escribimos

$$|\Psi_a^+\rangle = \sum_b |\Psi_b^-\rangle\langle\Psi_b^-|\Psi_a^+\rangle = \sum S_{ba}|\Psi_b^-\rangle,$$

de donde se sigue, utilizando (20.145b), que

$$S_{fi} = \langle f|\hat{S}|i\rangle = \langle\Psi_f^-|\Psi_i^+\rangle = \langle\Phi_f|\Omega^{-\dagger}\Omega^+|\Phi_i\rangle, \tag{20.151a}$$

y obtenemos

$$\hat{S} = \hat{\Omega}^{-\dagger}\hat{\Omega}^+. \tag{20.151b}$$

Vemos que los elementos de la matriz $\hat{S}$ entre estados definidos inicial y final de $\hat{H}_0$ quedan dados por el producto escalar de soluciones de la ecuación de Lippmann-Schwinger. Ahora podemos utilizar alguna de las bases introducidas para efectuar desarrollos apropiados. Por ejemplo, podemos escribir

$$|\Psi_a^+\rangle = \frac{1}{(2\pi)^3}\sum_b \int |\Psi_b^-\rangle S_{ab}\, d^3k_b, \tag{20.151c}$$

con la suma extendida sobre todos los estados discretos internos, etcétera.

La ecuación (20.141b) podemos reescribirla en la forma

$$(E_a - \hat{H}_0 - \hat{V})|\Psi_a\rangle = (E_a - \hat{H}_0 - \hat{V})|\Phi_a\rangle + \hat{V}|\Phi_a\rangle,$$

de donde se sigue que

$$|\Psi_a^\pm\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H} \pm i\varepsilon}\hat{V}|\Phi_a\rangle.$$

Con esto podemos escribir

$$\begin{aligned} S_{fi} &= \langle\Psi_f^-|\Psi_i^+\rangle = \langle\Phi_f|\Psi_i^+\rangle + \langle\Phi_f|\hat{V}\frac{1}{E_f - H + i\varepsilon}|\Psi_i^+\rangle \\ &= \langle\Phi_f|\Psi_i^+\rangle + \frac{\langle\Phi_f|\hat{V}|\Psi_i^+\rangle}{E_f - E_i + i\varepsilon} \\ &= \langle\Phi_f|\Phi_i\rangle + \left[\frac{1}{E_f - E_i + i\varepsilon} - \frac{1}{E_f - E_i - i\varepsilon}\right]\langle\Phi_f|\hat{V}|\Psi_i^+\rangle, \end{aligned}$$

es decir, usando (20.145h),

$$S_{fi} = \delta_{fi} - \frac{2i\varepsilon}{(E_f - E_i)^2 + \varepsilon^2}\langle\Phi_f|\hat{T}|\Phi_i\rangle.$$

Con ayuda de la identidad

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} = \pi\delta(x)$$

queda finalmente

$$S_{fi} = \delta_{fi} - 2\pi i\delta(E_f - E_i)T_{fi}, \tag{20.152}$$

donde la matriz $\hat{T}$ de transición tiene los elementos

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | \hat{T} | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_f | \hat{V} | \Psi_i^+ \rangle. \tag{20.153}$$

El desarrollo perturbativo (de Born) de esta expresión da (véase ecuación (20.l45i)):

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | \hat{V} | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_f | \hat{V} \frac{1}{E_i - \hat{H}_0 + i\varepsilon} \hat{V} | \Phi_i \rangle + \cdots \tag{20.154}$$

La matriz $\hat{T}$ contiene toda la información respecto de la dispersión, pues se ha derivado de la matriz $\hat{S}$ extrayendo de ella los términos diagonales, que se refieren a los estados no dispersados y la ley de conservación de la energía portada en la delta de Dirac en (20.152). Esto significa que en ecuaciones como la (20.153), etc., las energías inicial y final son las mismas. Siguiendo los métodos usuales se calcula la probabilidad de la transición $i \to f$ por unidad de tiempo; si la densidad de estados finales en el continuo es $\rho(E_f)$, se obtiene a partir de la ecuación (20.152) que

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \rho(E_f) \quad (E_i = E_f). \tag{20.155}$$

Ésta es una expresión exacta, a diferencia de la regla de oro, ecuación (17.61), que es válida sólo a primer orden de la teoría de perturbaciones. Como antes, la sección diferencial del proceso (elástico o inelástico) se obtiene dividiendo la probabilidad entre unidad de tiempo dada por la ecuación (20.155) entre el flujo incidente. Utilizando que la densidad de estados finales la ecuación (17.82) con $p = p_f$, se obtiene para la sección eficaz $\sigma_{fi} = W_{fi}/j_i = W_{fi}/v_i$ es

$$\sigma_{fi} = \frac{m_i m_f}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{p_f}{p_i} |T_{fi}|^2. \tag{20.156}$$

Recuérdese que m_i y m_f son las masas reducidas del sistema inicial y final.

De paso notamos que es posible utilizar la representación de la matriz $\hat{S}$ en términos de la matriz $\hat{T}$, lo que escribiremos simplemente en la forma $\hat{S} = 1 + \hat{T}$, omitiendo todos los coeficientes numéricos habituales que no son relevantes en el presente contexto, para establecer la relación general que existe entre la conservación de la probabilidad y la unitaridad de la matriz $\hat{S}$. Para ello consideramos que el sistema se encuentra inicialmente en el estado i, por lo que las amplitudes de la función de onda para $t = 0$ son $C_i = 1, C_a = 0, a \neq i$ y $t = 0$. Para $t > 0$ tenemos

$$C_a = S_{ai} = (1 + \hat{T})_{ai} = \delta_{ai} + T_{ai}.$$

De aquí se sigue que

$$\sum |C_a|^2 = \sum_a (\delta_{ai} + T_{ai})(\delta_{ai} + T_{ia}^*) = 1 + T_{ii} + T_{ii}^* + \sum_a T_{ia}^* T_{ai}. \tag{20.157}$$

Por otro lado, la condición de unitaridad es

$$(1 + \hat{T}^\dagger)(1 + \hat{T}) = 1,$$

es decir,

$$T + \hat{T}^\dagger + \hat{T}^\dagger \hat{T} = 0. \tag{20.158}$$

Al combinar ambos resultados obtenemos que la probabilidad se conserva:[33]

$$\sum |C_a|^2 = 1.$$

20.10.2. Estados ligados

Hemos visto en diversas ocasiones que los estados ligados corresponden a polos (para energía real) de la amplitud de dispersión, lo que en el lenguaje de la presente sección corresponde a polos de la matriz $\hat{T}$. Polos fuera del eje real corresponden a resonancias o estados virtuales, e incluso en ocasiones a efectos cinemáticos. Los resultados obtenidos en esta sección nos permiten demostrar con simplicidad y generalidad esta relación entre polos de $\hat{T}$ y estados ligados. En efecto, combinando las ecuaciones (20.145b) y (20.145e) podemos escribir

$$\hat{T} = \hat{V}\hat{\Omega}^+ = \hat{V}\frac{1}{1-\hat{G}^+\hat{V}}, \tag{20.159}$$

de donde se sigue que los polos de $\hat{T}$ ocurren a las energías para las cuales

$$1 - \hat{G}^+\hat{V} = 0. \tag{20.160a}$$

En términos de una representación específica, esta condición se escribe

$$\det\left(1 - \hat{G}_a^+\hat{V}\right) = 0, \tag{20.160b}$$

exigencia que garantiza la compatibilidad del conjunto de condiciones que se derivan de (20.160a) al pasar a la representación de interés.

Consideramos ahora un estado ligado, solución de la ecuación de Schrödinger,

$$E\psi = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}\right)\psi. \tag{20.161}$$

Esta ecuación podemos reescribirla como $\left(E - \hat{H}_0\right)\psi = \hat{V}\psi$, o bien, con ayuda de (20.144),

$$\psi = \hat{G}^+\hat{V}\psi,$$

de donde se sigue que

$$\left(1 - \hat{G}^+\hat{V}\right)\psi = 0, \quad \text{o bien} \quad \det\left(1 - \hat{G}^+\hat{V}\right) = 0. \tag{20.162}$$

Pero ésta es precisamente la condición (20.160) que se obtuvo a partir de los polos de la matriz $\hat{T}$, obtenida ahora a partir del problema de valores propios de $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ y condiciones de frontera apropiadas. Este último punto es importante, y puede aclararse observando que de la ecuación (20.160) para los polos se sigue que $\psi = \hat{G}^+\hat{V}\psi$, mientras que para el problema de dispersión en vez de esta expresión habríamos escrito $\psi = \phi + \hat{G}^+\hat{V}\psi$, donde ϕ es una solución en ausencia del potencial dispersor, $E\phi = \hat{H}_0\phi$, la que no se anula en el infinito. La ausencia de esta "onda incidente" en las ecuaciones (20.160) corrobora que ψ y E corresponden a un estado con condiciones de frontera diferentes a las de los estados de dispersión.

[33] Puede demostrarse que la unitaridad de $\hat{S}$ es a su vez consecuencia de la hermiticidad del hamiltoniano. Una demostración puede verse, por ejemplo, en *Quantum Theory* de P. Roman.

Problemas ilustrativos

PROBLEMA ILUSTRATIVO 20.1. *Compare la sección total de dispersión producida por una barrera esférica uniforme de radio a y altura V_0 calculada mediante un desarrollo en ondas parciales, con la que se obtiene en la aproximación de Born, en el caso de bajas energías ($ka \ll 1$).*

Solución. La sección elástica de dispersión a bajas energías está dada esencialmente por la contribución de la onda s, ecuación (20.101),

$$\sigma = 4\pi a^2 \left(1 - \frac{\operatorname{tgh} Ka}{Ka}\right)^2, \tag{1}$$

en donde $K = \sqrt{2mV_0}/\hbar$. Por otro lado, la aproximación de Born da la siguiente amplitud para este potencial de interacción, utilizando la ecuación (20.30) con $\operatorname{sen} qr \simeq qr$:

$$f(\theta) = -\frac{2mV_0}{\hbar^2 q}\int_0^a qr^2\, dr = -\frac{2mV_0 a^3}{3\hbar^2},$$

por lo que la sección que predice esta aproximación es

$$\sigma = 2\pi\int_0^\pi |f(\theta)|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta = \pi\left(\frac{4mV_0a^3}{3\hbar^2}\right)^2 = \pi\left(\frac{2}{3}K^2a^3\right)^2. \tag{2}$$

Para que la aproximación de Born sea aplicable, deberá cumplirse que $\sigma \ll \pi a^2$; del resultado (2) vemos que esto ocurre sólo si $4mV_0a^2/3\hbar^2 = 2K^2a^2/3 \ll 1$, es decir, si $Ka \ll 1$. Cuando esta condición se cumple, podemos aproximar $\operatorname{tgh} Ka \simeq Ka - (Ka)^3/3$ y la ecuación (1) se reduce a

$$\sigma = 4\pi a^2 \cdot \left(\tfrac{1}{3}K^2a^2\right)^2 = \pi\left(\tfrac{2}{3}K^2a^3\right)^2,$$

lo que coincide con la aproximación de Born, como cabría esperar.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 20.2. *Calcule la sección diferencial de dispersión de partículas por una esfera perfectamente rígida e impenetrable de radio a.*

Solución. Podemos modelar el efecto dispersor de la esfera con el potencial central

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \le a, \\ 0, & r > a. \end{cases}$$

La condición de total impenetrabilidad puede expresarse alternativamente como la condición de frontera que corresponde a reflexión total:

$$\psi(\mathbf{r})|_{r=a} = 0.$$

La ecuación radial de Schrödinger está dada por la ecuación (13.20) y es

$$R = 0, \quad r < a;$$
$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R = 0, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad r \ge a.$$

La solución para $r > a$ puede escribirse en términos de las funciones esféricas de Bessel, como se sigue de la ecuación (13.93). En este caso es conveniente tomar como soluciones independientes las funciones $j_l(kr)$ y $h_l^{(1)}(kr)$, en donde la función esférica de Hankel de primera especie está definida como en las ecuaciones (A.73) y (A.74):

$$h_l^{(1)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H^{(1)}_{l+1/2}(x)$$

y se comporta asintóticamente como una onda esférica saliente, según se sigue de las ecuaciones (A.67):

$$h_l^{(1)}(kr) \longrightarrow_{kr\to\infty} (-i)^{l+1} \frac{e^{ikr}}{kr}.$$

Ésta es precisamente la propiedad que hace tan útil esta función en problemas de dispersión. Por lo tanto, escribimos para $r > a$:

$$\psi = \sum_{l=0}^{\infty} \Big((2l+1) i^l j_l(kr) + C_l h_l^{(1)}(kr) \Big) P_l(\cos\theta).$$

El coeficiente del primer término se ha escogido apropiadamente para reproducir la onda plana incidente, como se pondrá en claro un poco más adelante. La condición de frontera sobre la superficie de la esfera puede cumplirse sólo si el coeficiente de cada polinomio de Legendre se anula por separado en $r = a$. Por tanto, cada una de las ecuaciones

$$(2l+1) i^l j_l(ka) + C_l h_l^{(1)}(ka) = 0$$

debe satisfacerse por separado; de ellas obtenemos el valor de los coeficientes C_l. Al despejar y sustituir en la función ψ se obtiene

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \left[j_l(kr) - \frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)} h_l^{(1)}(kr) \right] P_l(\cos\theta) \\ &= e^{ikz} - \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)} h_l^{(1)}(kr) P_l(\cos\theta). \end{aligned}$$

La segunda igualdad se obtuvo usando el desarrollo (13.120) de la onda plana en ondas esféricas y justifica la selección anterior de los coeficientes de las funciones j_l. Ésta es una solución exacta de la ecuación de Schrödinger, cuyo comportamiento asintótico es

$$\psi(r,\theta)|_{r\to\infty} = e^{ikz} + \frac{i}{k} \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)} P_l(\cos\theta).$$

Al comparar esta expresión con la forma general de la solución asintótica del problema dispersivo, ecuación (20.7), obtenemos la siguiente expresión exacta para la amplitud de dispersión por una esfera impenetrable:[34]

$$f(\theta) = \frac{i}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)} P_l(\cos\theta). \tag{1}$$

[34] Al comparar con (20.63) y (20.64) vemos que $S_l = 1 - (2j_l(ka)/h_l^{(1)}(ka))$.

De (1) se siguen inmediatamente la sección diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)}P_l(\cos\theta)\right|^2 \tag{2}$$

y la sección total elástica (véase la ecuación (20.66a))

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left|\frac{j_l(ka)}{h_l^{(1)}(ka)}\right|^2. \tag{3}$$

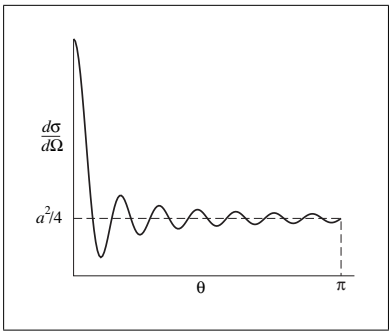

Figura 20.13.

Debido a la interferencia entre los términos que componen la sección diferencial, ésta presenta una serie de máximos y mínimos conforme varía el ángulo θ. Para $ka \ll 1$ hay un máximo muy agudo en la dirección hacia adelante y oscilaciones que decrecen rápidamente alrededor de la sección diferencial clásica $a^2/4$, como se muestra en la figura 20.13. Para $ka \ll 1$ se cumple que $j_l(ka)/h_l^{(1)}(ka) \sim (ka)^{2l+1}$ (véase las ecuaciones (A.76)), por lo que la contribución dominante proviene de la onda s. En este caso y como es usual a bajas energías, la dispersión por el potencial central de corto alcance es isotrópica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = a^2,$$

y la sección total es cuatro veces la sección clásica de una esfera impenetrable o dos veces la sección total de una esfera perfectamente absorbente:

$$\sigma = 4\pi a^2.$$

Problema ilustrativo 20.3. *Una partícula es dispersada por un potencial delta en el origen. Determine la función de onda y la amplitud de dispersión para el problema unidimensional, así como la energía del estado ligado.*

Solución. Si consideramos que el haz inicial incide sobre el potencial dispersor $K\delta(z)$ desde la izquierda del eje Oz, la función de onda está dada por la versión unidimensional de la ecuación (20.16), con $k = p/\hbar$:

$$\psi(z) = e^{ikz} + \frac{2m}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} G(z,z')V(z')\psi(z')\,dz', \tag{1}$$

en donde $G(z,z')$ es la función de Green saliente del operador $(d^2/dx^2) + k^2$:

$$G(z) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{ik'z}}{k'^2 - k^2 + i\varepsilon}\,dk' = -\frac{i}{2k}e^{ik|z|}.$$

Se obtiene

$$\psi(z) = e^{ikz} - \frac{imK}{\hbar^2 k}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik|z-z'|}\delta(z')\psi(z')\,dz',$$

$$\psi(z) = e^{ikz} - \frac{imK}{\hbar^2 k}\psi(0)e^{ik|z|} = e^{ikz} - \frac{imK}{\hbar^2 k + imK}e^{ik|z|}. \tag{2}$$

Este resultado muestra que para $k \to 0$ prácticamente todas las partículas son reflejadas por el potencial, y el coeficiente de transmisión tiende a cero. En cambio, cuando $k \to \infty$, el potencial dispersor se vuelve transparente.

Para construir la amplitud de dispersión para el caso unidimensional consideramos el límite $|z| \to \infty$ y escribimos, con $k' = k\,(z/\,|z|)$:

$$\psi(z) = e^{ikz} + e^{ik|z|}f(k', k), \tag{3a}$$

$$f(k', k) = -\frac{im}{\hbar^2 k}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikz'}V(z')\psi(z')\,dz'. \tag{3b}$$

Al comparar con la ecuación (2) obtenemos que la dispersión por el potencial delta es:

$$f(k', k) = -\frac{imK}{\hbar^2 k + imK}. \tag{4}$$

Esta amplitud de dispersión tiene un polo en $p = \hbar k = -imK/\hbar$, que corresponde a la energía

$$E = p^2/2m = -\frac{mK^2}{2\hbar^2}. \tag{5}$$

Vemos que el potencial delta posee un estado ligado con energía E dada por la ecuación (5).

El resultado que acabamos de derivar, que es un ejemplo de la propiedad general que establece que los polos de la amplitud de dispersión para energías negativas corresponden a estados ligados, lo podemos obtener con los métodos simples usados en el capítulo 6. Para ello basta escribir la función de onda en la forma

$$\psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}, \quad z < 0,$$

$$\psi(z) = Ce^{ikz}, \quad z \geq 0.$$

A partir de las condiciones de continuidad en el origen de la función de onda y su derivada (la discontinuidad de ésta en $z = 0$ se obtiene integrando la ecuación de Schrödinger en un pequeño intervalo alrededor del origen) se llega a

$$\frac{B}{A} = \frac{mK}{i\hbar^2 k - mK}, \qquad \frac{C}{A} = \frac{i\hbar^2 k}{i\hbar^2 k - mK}.$$

Para un estado ligado la energía es negativa y se obtiene que en este caso $\hbar k = \sqrt{-2m\,|E|} \equiv i\alpha$, con $\alpha = \sqrt{2m\,|E|} \geq 0$ y real. La amplitud de dispersión es entonces (compárese con la ecuación (4)):

$$\frac{B}{A} = -\frac{mK}{\hbar\alpha + mK},$$

y tiene un polo simple en $\alpha = -mK/\hbar$, que corresponde a la energía obtenida previamente, ecuación (5). Nótese que sólo existe el estado ligado si $K < 0$, es decir, para potencial atractivo.

Problemas

20. 1. Derive las relaciones (20.1) y (20.2) que permiten pasar del sistema de laboratorio al sistema CM y viceversa en un problema de dos partículas.

20. 2. Derive la fórmula (20.3).

20. 3. Demuestre que para un proceso de colisión del tipo $P_1 + P_2 \to P_3 + P_4$, que puede ser elástico o inelástico de tal manera que la cantidad $Q \equiv E_{\text{cin.final}} - E_{\text{cin.inicial}}$ puede ser diferente de cero, en la fórmula (20.3) la cantidad $\gamma = m_1/m_2$ debe sustituirse por

$$\gamma = \left(\frac{m_1}{m_2}\frac{m_3}{m_4}\frac{E_r}{E_r + Q}\right)^{1/2}, \quad E_r = \tfrac{1}{2} m_{\text{red}} v^2.$$

20. 4. Demuestre que cuando una partícula de masa m colisiona elásticamente con una partícula en reposo de masa M en reposo (en el laboratorio), el retroceso de esta última se da siempre dentro del hemisferio frontal en el sistema L.

20. 5. Suponga que en la situación descrita en el problema anterior, la dispersión tiene simetría esférica en el sistema CM. ¿Cuál es la distribución angular de las partículas del blanco en el sistema L?

20. 6. Suponga que un haz de partículas con densidad n_0 $^{\text{part}}/_{\text{cm}^2}$ se lanza sobre un blanco con sección eficaz total σ. Muestre que si el espesor del blanco es d, el haz que lo cruza sale con densidad $n = n_0 e^{-\mu d}$, donde $\mu = N\sigma$ es el llamado *coeficiente de atenuación lineal* y N es el número de centros de colisión que el blanco contiene en la unidad de volumen.

20. 7. Demuestre que la sección diferencial de dispersión en la aproximación de Born debida a una barrera esférica de radio R y altura constante V_0 es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2}\right)^2 \frac{(\operatorname{sen} qR - qR\cos qR)^2}{q^6}.$$

20. 8. Para que se produzca el efecto Ramsauer-Townsend (véase la sección 6.2), se requiere que la sección eficaz se anule a energías de bombardeo muy pequeñas (que pueden tomarse como cero). Si adoptamos como modelo del potencial de interacción un pozo esférico uniforme, determine qué valor debe asignarse al producto a^2V_0. *Observación:* considere al menos las ondas s y p.

20. 9. Suponga que la interacción entre un neutrón y un protón sea la misma en el estado del singulete que en el estado del triplete y que, además, pueda modelarse como un pozo esférico uniforme. ¿Para qué valores del ancho del pozo serían correctamente predichas la energía del estado base del deuterón y la sección de dispersión de neutrones lentos por protones? *Observación:* la sección experimental de dispersión de neutrones lentos por hidrógeno es aproximadamente de 20.4 barns.

20. 10. Calcule la sección diferencial elástica para el caso en que tanto el blanco como el proyectil poseen estructura.

20. 11. Protones con energía de 0.3 MeV son dispersados por una hoja delgada de aluminio. Se observa que el número de protones dispersados hacia atrás es 0.96 veces el valor predicho para un potencial coulombiano. Si interpretamos esta discrepancia como debida a los efectos de blindaje y suponemos que la correspondiente modificación del potencial afecta sensiblemente sólo a la onda s, determine el cambio en el valor de δ_0. Especifique si se trata de una interacción atractiva o repulsiva.

20. 12. Neutrones con energía de 4 MeV en el sistema CM son dispersados por una hoja fina de núcleos pesados. Se observan los siguientes corrimientos importantes de fase: $\delta_0 = 26.1°$, $\delta_1 = 7.6°$, $\delta_2 = 0.3°$. El flujo incidente es de 10^{11} $^{\text{neutrones}}/_{\text{cm}^2} \cdot$ s y el blanco posee una densidad de 10^{21} núcleos/cm^2. Use estos datos para determinar:

a) la sección total de dispersión;
b) el número medio de neutrones que inciden cada segundo sobre sendos detectores con apertura de 10^{-5} esterradianes, colocados a 90° y 180° respecto del haz incidente.

20. 13. Demuestre que la condición que determina los estados ligados en un pozo esférico uniforme de radio a y profundidad (grande) V_0 es

$$k_1 a = \left(n + \tfrac{1}{2}(l+1)\right)\pi,$$

donde $k_1^2 = 2m(E+V_0)/\hbar^2$.
20. 14. Mediante el método de resolver la ecuación radial de Schrödinger considerando el potencial como una perturbación, derive la fórmula (20.72) que determina el corrimiento de fase cuando es pequeño:

$$\delta_l = -\frac{\pi m}{\hbar^2}\int_0^\infty rV(r)J^2_{l+1/2}(kr)\,dr.$$

Observe que con este procedimiento obviamos el uso de (20.71).
20. 15. Demuestre que la condición: flujo de la onda incidente = flujo de la onda saliente, implica que $|\hat{S}|^2 = 1$.
20. 16. Demuestre que el flujo J a través de una superficie esférica de radio $r \to \infty$ está dado en el caso de dispersión elástica por la expresión

$$J = v\left(\sigma - \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0)\right).$$

20. 17. En el caso de dispersión inelástica el flujo J, que es diferente de cero, está dado por $J = -v\sigma_{\text{inelás}}$. Demuestre que en este caso el teorema óptico toma la forma dada por la ecuación (20.114), $\sigma_t = \sigma_{\text{elás}} + \sigma_{\text{inelás}} = (4\pi/k)\mathrm{Im}f(0)$.
20. 18. Muestre que con los valores experimentales $A = 5.38$ fm, $r_0 = 1.69$ fm, la amplitud de dispersión p-n para onda s en la aproximación de rango efectivo contiene un polo que corresponde muy aproximadamente a la energía de amarre del deuterón (2.23 MeV).
20. 19. Demuestre que las ecuaciones de Lippmann-Schwinger pueden escribirse en la forma

$$|\Psi^{\pm}\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E - \hat{H} \pm i\varepsilon}\hat{V}|\Phi_a\rangle.$$

Problemas adicionales

20. 1. Demuestre que en el caso en que la partícula 1 es la que se encuentra en reposo inicialmente, la ecuación

$$\mathrm{tg}\,\theta_{1L} = \frac{\mathrm{sen}\,\theta^*}{\cos\theta^* + V/v_1^*},$$

que corresponde al problema 20.1, se reduce a

$$\mathrm{tg}\,\theta_{1L} = \frac{\mathrm{sen}\,\theta^*}{\cos\theta^* + 1} = \mathrm{tg}\,\tfrac{1}{2}\theta^*.$$

20. 2. Demuestre que, en el caso general, la ecuación

$$E_L = \tfrac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2 + \tfrac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2 = \tfrac{1}{2}M\mathbf{V}^2 + \tfrac{1}{2}m\mathbf{v}^2 = E_{CM} + E_r$$

debe escribirse en la forma

$$E_{CM} = \frac{m_1}{M}E_L + \frac{m_2}{M}\left[m_1\mathbf{v}_1 + \frac{1}{2}\left(m_2 - m_1\right)\mathbf{v}_2\right]\cdot\mathbf{v}_2.$$

20. 3. Una partícula de masa m_1 y momento p_1 incide sobre una partícula de masa m_2 en reposo. La colisión da lugar a la formación de dos partículas de masas m_3 y m_4, con momentos p_3 y p_4 en las direcciones θ_3 y θ_4, respectivamente. Demuestre que basta determinar todas las masas y dos variables, como p_3 y θ_3 por ejemplo, para conocer la exotermicidad de la colisión, medida por la cantidad $Q = T_f - T_i$, donde T es la energía cinética. Demuestre asimismo que la máxima energía cinética que la colisión puede transferir elásticamente ($Q = 0$) es

$$\Delta E_{\text{máx}} = \frac{2m_2}{M^2} p_1^2 \quad (m_3 = m_1, \quad m_4 = m_2).$$

20. 4. Considere la colisión clásica elástica de dos pelotas de radios a y b.

a) Si una de ellas está fija (masa infinita) demuestre que $d\sigma/d\Omega$ es isotrópica e independiente de la energía. Determine la sección eficaz total.
b) Suponiendo que las dos pelotas tienen la misma masa, calcule $(d\sigma/d\Omega)_{\text{lab}}$.

20. 5. Determine la amplitud de dispersión y la sección eficaz diferencial en la primera aproximación de Born para el potencial $V_0\delta(r - R)$.
20. 6. Determine la sección eficaz diferencial y total en la primera aproximación de Born para el potencial gaussiano $V_0 e^{-\alpha^2 r^2}$.
20. 7. Partículas de masa m inciden sobre un potencial central de la forma

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < a, \\ -V_0, & a \le r \le 2a, \\ 0, & r > 2a, \end{cases}$$

y $V_0 > 0$. Demuestre que la sección eficaz elástica σ es tal que

$$\lim_{v \to 0} \sigma = 4\pi \left[k_0^{-1} \operatorname{tg}(k_0 a) - 2a \right]^2$$

cuando la velocidad v de las partículas tiende a cero, con $k_0 = \left[2mV_0/\hbar^2\right]^{1/2}$.
20. 8. Utilice la ecuación

$$\left|\Psi_a^{\pm}\right\rangle = |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\eta} \hat{V} |\Phi_a\rangle + \frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\eta} \hat{V} \frac{1}{E_a - \hat{H}_0 \pm i\eta} \hat{V} |\Phi_a\rangle + \cdots,$$

demostrada en el problema PXX.19 para calcular la amplitud de transición del estado $|\Phi_a\rangle$ a un estado propio $|\Phi_b\rangle$ de $\hat{H}_0$. Compare sus resultados con los dados por las ecuaciones (14.16) y (14.17) de la teoría de perturbaciones.
20. 9. La amplitud de dispersión para cierta interacción está dada por

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \left(e^{ika} \operatorname{sen} ka + 3ie^{2ika} \cos\theta \right),$$

donde a es la longitud característica del potencial de interacción y k es el número de onda de la partícula incidente. Determine la sección diferencial de las ondas s para esta interacción.
20. 10. Determine el desfasamiento de la onda s y la sección eficaz total producida por un pozo esférico uniforme a muy bajas energías. Compare con la sección determinada mediante la primera aproximación de Born.
20. 11. Determine los desfasamientos δ_l producidos por el potencial $V(r) = g/r^2$. Determine la sección eficaz diferencial y verifique que es inversamente proporcional a la energía.

20. 12. Un análisis de la dispersión de partículas de masa m y energía E por un centro dispersor fijo con longitud característica a lleva a corrimientos de fase de la forma

$$\delta_l = \operatorname{arcsen}^{-1}\left[\frac{(ika)^l}{\sqrt{(2l+1)!}}\right].$$

Encuentre una expresión cerrada para la sección eficaz total como función de la energía incidente.

20. 13. Un haz de partículas monoenergéticas es dispersado por un conjunto de N potenciales iguales estáticos, centrados en las posiciones $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, ..., $\mathbf{r}_N$. Demuestre que en la aproximación de Born la sección diferencial es

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_0}{d\Omega}\left|\sum_{k=1}^{N} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_k/\hbar}\right|,$$

donde $d\sigma_0/d\Omega$ es la sección diferencial debida a uno de los potenciales y $\mathbf{q}$ el momento transferido. Determine la forma que toma esta sección eficaz cuando los potenciales son equidistantes, separados por la distancia $\mathbf{d}$.

20. 14. * El movimiento de electrones en un sólido cristalino se realiza esencialmente en un plano. Considere que en una zona de tal plano existe una impureza, que puede representarse como un potencial muy localizado. Demuestre que la función de Green del correspondiente problema estacionario con energía E y que corresponde a onda saliente en el infinito puede escribirse en la forma

$$G(\mathbf{x}-\mathbf{x}', E) = \lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{1}{(2\pi)^2}\int \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')}}{(\hbar^2k^2/2m) - E - i\varepsilon}\, d^2k.$$

Considere el problema de dispersión de una onda plana y demuestre que la función de onda dispersada está dada por la expresión asintótica

$$\psi(\mathbf{x}) = Ae^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{x}} + e^{i\pi/4} f(\mathbf{k}', \mathbf{k})\frac{e^{ik\rho}}{\sqrt{\rho}}, \quad \rho = |\mathbf{x}|,$$

con la amplitud de dispersión bidimensional dada por

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2}\int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})\, d^2x.$$

Por último, demuestre que en la aproximación de Born esta amplitud se reduce a

$$f(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{2}{\pi k}\right)^{1/2}\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} V(\mathbf{x})\, d^2x.$$

21. La matriz de densidad

*21.1. Origen y definición de la matriz de densidad

En el estudio de sistemas cuánticos hemos usado con entera libertad frases como "supongamos que el sistema se encuentra en el estado n", sobreentendiendo que el estado $|n\rangle$ es eigenestado de un conjunto maximal de operadores conmutativos y que esta especificación es suficiente para nuestros propósitos. Sin embargo, un sistema físico no necesariamente puede ser caracterizado con una función de onda como $\psi_n(x)$, pues sucede con frecuencia que el ensemble cuántico de interés está constituido a su vez por varios subensembles *independientes* entre sí. En tales casos una variable dinámica A puede estar bien definida en cada uno de los subensembles y tener el valor A_i, digamos, en el subensemble i; sin embargo, el valor medio sobre todo el ensemble que le debemos asignar a esta variable depende de qué tanto contribuye —qué tanto *pesa*— cada uno de los subensembles. En concreto, si al subensemble i le asignamos peso w_i —lo que equivale a suponer que del total de sistemas que componen el ensemble, una fracción w_i de ellos se encuentra o ha sido preparada en el estado i—, el promedio de A sobre el ensemble lo definimos como

$$\langle A\rangle = \sum_{i=1}^{N} w_i A_i. \tag{21.1}$$

En este caso, podemos caracterizar el estado del sistema mediante una tabla de estados como la siguiente:

$$\begin{array}{lccccc} \text{Estado} & |1\rangle & |2\rangle & |3\rangle & \dots & |N\rangle \\ \text{Peso} & w_1 & w_2 & w_3 & \dots & w_N \end{array} . \tag{21.2}$$

Esta tabla indica qué fracción de sistemas del ensemble se encuentra en cada uno de los estados $|i\rangle$. El sistema cuántico no queda ya caracterizado por *un* vector de estado, sino por un conjunto (finito o infinito) de vectores de estado y por un conjunto de pesos o probabilidades que especifican la contribución relativa de cada uno de ellos al ensemble. Es muy importante notar que se especifican pesos, *no* amplitudes de probabilidad; este punto se irá aclarando en lo que sigue.

Antes de continuar con el desarrollo formal que se deriva de las consideraciones anteriores, es conveniente concretar ideas con la ayuda de algunos ejemplos específicos. Supóngase que tomamos un volumen de gas hidrógeno en estado natural a temperatura ambiente y nos preguntamos por el estado de espín *total* de las

moléculas H_2 contenidas en él. Hemos visto en el problema ilustrativo 19.2 que los electrones se acoplan a espín total cero, pero que los dos protones pueden acoplarse a espín nuclear 0 (parahidrógeno) o 1 (ortohidrógeno). Como a espín 1 corresponden tres posibles estados, pero sólo uno a espín 0 (triplete y singulete, respectivamente), y estos cuatro estados son igualmente probables, a temperatura ambiente el hidrógeno ordinario consiste de una mezcla de 75 % de ortohidrógeno y 25 % de parahidrógeno (fracciones que explican la selección de los nombres, aunque se está abandonando su uso). La tabla que caracteriza este volumen de H_2 es (χ_s es la función de onda espinorial nuclear):

χ_0	χ_1
$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$

Como segundo ejemplo consideremos un conjunto de osciladores armónicos en equilibrio con un baño térmico a temperatura T (por ejemplo, las paredes de un cuerpo negro). En este caso tendremos osciladores con energías $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, con $n = 0, 1, 2, \ldots$. El número medio $\overline{n}$ de osciladores con energía E_n (en el estado $|n\rangle$) depende evidentemente de la temperatura del baño (por ejemplo, para $T = 0$ todos los osciladores se encontrarán en el estado base $n = 0$ si se trata de bosones, o bien ocuparán los estados más bajos posibles si se trata de fermiones) y está dado por la distribución correspondiente (de Maxwell-Boltzmann para partículas clásicas, de Bose-Einstein para bosones y de Fermi-Dirac para fermiones). La tabla que caracteriza al sistema consta de la especificación de los estados de oscilador armónico y de la ley que sigue su distribución.

Nuestro propósito presente es ampliar la teoría cuántica para incluir situaciones como las mencionadas. Se trata de pasar de la teoría que hemos hecho hasta aquí en términos de *un* vector de estado a la de sistemas cuya descripción requiere un conjunto apropiado de vectores de estado y los pesos correspondientes. Una forma simple y elegante de lograr este propósito se obtiene con la introducción de la llamada *matriz de densidad*[1] (u *operador estadístico*), propuesta independientemente por L. D. Landau y J. von Neumann en 1927, y que se define así:

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|. \tag{21.3}$$

Vamos a demostrar que la condensación de la tabla de estados del sistema en el operador $\hat{\rho}$ definido por (21.3) nos permite en efecto construir el promedio (21.1) en forma natural con reglas simples. Para mayor generalidad expresaremos el estado $|i\rangle$ en términos de una base arbitraria $|n\rangle$,

$$|i\rangle = \sum_n a_{in}|n\rangle; \tag{21.4}$$

los coeficientes a_{in} del desarrollo están dados por

$$a_{in} = \langle n|i\rangle.$$

[1] En realidad su nombre completo es matriz de densidad de probabilidad, pero se le usa así muy raramente.

Nótese que en la construcción (21.3) no se supone que los estados $|i\rangle$ sean ortogonales, aunque normalmente lo son.[2] Por lo contrario, la base $\{|n\rangle\}$ es ortonormal.

Sea $\hat{A}$ un operador cualquiera, cuyo valor medio $\langle\hat{A}\rangle$ sobre el ensemble deseamos calcular. El valor esperado de $\hat{A}$ calculado sobre el subensemble que se encuentra en el estado $|i\rangle$ es $A_i = \langle i|\hat{A}|i\rangle$, mientras que el promedio de $\hat{A}$ sobre todo el ensemble está dado por la ecuación (21.1) y es

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle = \sum_i w_i A_i = \sum_i w_i \langle i|\hat{A}|i\rangle &= \sum_i \sum_{m,n} w_i \langle n|a_{in}^* \hat{A} a_{im}|m\rangle \\ &= \sum_i \sum_{m,n} w_i a_{in}^* a_{im} \langle n|\hat{A}|m\rangle.\end{aligned}$$

Ahora reescribimos el coeficiente de $\langle n|\hat{A}|m\rangle$ en esta expresión de la siguiente manera,

$$\sum_i w_i a_{in}^* a_{im} = \sum_i w_i \langle m|i\rangle\langle i|n\rangle = \langle m| \left(\sum_i w_i |i\rangle\langle i| \right) |n\rangle = \langle m|\hat{\rho}|n\rangle = \rho_{mn}, \tag{21.5}$$

donde $\hat{\rho}$ está dada precisamente por la ecuación (21.3). Al sustituir en la expresión para $\langle\hat{A}\rangle$ obtenemos

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{n,m} \rho_{mn} A_{nm} = \sum_m (\hat{\rho}\hat{A})_{mm},$$

es decir

$$\langle\hat{A}\rangle = \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{A}, \tag{21.6}$$

en donde el operador $\operatorname{tr}(\cdot)$ significa tomar la traza de la matriz a su derecha. A la ecuación (21.6) se le considera con frecuencia como la fórmula fundamental de la mecánica cuántica; ella dice que el valor esperado de un operador $\hat{A}$, calculado sobre un ensemble especificado por la matriz de densidad $\hat{\rho}$, está dado por la traza del producto $\hat{\rho}\hat{A}$. Nótese que al intercambiar los factores ρ_{mn} y A_{nm} y realizar primero la suma sobre m, obtenemos

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{n,m} A_{nm}\rho_{mn} = \sum_n (\hat{A}\hat{\rho})_{nn} = \operatorname{tr} \hat{A}\hat{\rho}.$$

Este resultado no es sino un ejemplo del teorema general que dice que en el cálculo de una traza es posible hacer un reordenamiento cíclico de los factores, aunque no conmuten (véase el problema 21.1).[3]

[2] Un ejemplo notable de desarrollo en una base no ortogonal se da en la óptica cuántica, donde se encuentra útil expresar la matriz de densidad en la llamada *representación de Glauber* en términos de estados coherentes:

$$\rho = \int P(\alpha)\,|\alpha\rangle\,\langle\alpha|\;d\,(\operatorname{Re}\alpha)\;d\,(\operatorname{Im}\alpha)\,.$$

Como sabemos, los estados coherentes no son ortogonales.

[3] El resultado (21.6) es en realidad más profundo de lo que puede parecer a primera vista. En efecto, consideremos un conjunto de operadores de proyección $\hat{P}_i$ mutuamente ortogonales, que

Por su interés didáctico es útil estudiar un mecanismo alternativo de introducción de la matriz de densidad. Para este propósito consideremos primero un sistema cuántico que se encuentra en un estado puro $|i\rangle$; el valor esperado de la variable dinámica $\hat{A}$ es

$$A_i = \langle i|\hat{A}|i\rangle = \sum_n \langle i|\hat{A}|n\rangle\langle n|i\rangle = \sum_n \langle n|i\rangle\langle i|\hat{A}|n\rangle = \sum_n \langle n|\hat{P}_i\hat{A}|n\rangle,$$

en donde $\hat{P}_i = |i\rangle\langle i|$ es el proyector sobre el estado $|i\rangle$ (véase la sección 10.6). Escribimos este resultado en la forma

$$A_i = \sum_n \langle n|\hat{P}_i\hat{A}|n\rangle = \operatorname{tr} \hat{P}_i\hat{A}, \tag{21.7}$$

en donde $\{|n\rangle\}$ es una base arbitraria del espacio de Hilbert del problema.

Supóngase ahora que el sistema corresponde a una mezcla; el valor esperado de $\hat{A}$ es

$$\begin{aligned}\langle\hat{A}\rangle = \sum_i w_i\langle i|\hat{A}|i\rangle = \sum_i\sum_n w_i\langle i|\hat{A}|n\rangle\langle n|i\rangle = \sum_n\langle n|\sum_i w_i|i\rangle\langle i|\hat{A}|n\rangle \\ = \sum_n\langle n|\left(\sum_i w_i\hat{P}_i\right)\hat{A}|n\rangle,\end{aligned}$$

es decir,

$$\langle\hat{A}\rangle = \operatorname{tr}\sum_i w_i\hat{P}_i\hat{A}. \tag{21.8}$$

De aquí se sigue que una manera alterna de obtener este resultado (y que permite construir $\hat{\rho}$ a partir de primeros principios) se obtiene al combinar las ecuaciones (21.1) y (21.7), para escribir para una mezcla

$$\langle A\rangle = \sum_i w_i A_i = \sum_i w_i \operatorname{tr}\hat{P}_i\hat{A} = \operatorname{tr}\left(\sum_i w_i\hat{P}_i\right)\hat{A} = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{A},$$

por lo mismo pueden asignarse a proposiciones mutuamente excluyentes. Al tomar la probabilidad de una de tales proposiciones como $\text{Prob}(\hat{P}_i)$, estas probabilidades deben cumplir como mínimo con las siguientes propiedades:

$$0 \le \text{Prob}(\hat{P}_i) \le 1,$$

$$\text{Prob}(\hat{0}) = 0, \quad \text{Prob}(\mathbb{I}) = 1,$$

$$\text{Prob}(\sum_i \hat{P}_i) = \sum_i \text{Prob}(\hat{P}_i),$$

en donde $\hat{0}$ representa una proposición imposible y $\mathbb{I}$ un evento seguro. A. Gleason demostró en 1957 que si el espacio de Hilbert en cuestión posee más de dos dimensiones, *la única forma de satisfacer estos requisitos es con una matriz de densidad,* tal que

$$\text{Prob}(\hat{P}_i) = \operatorname{tr}(\hat{\rho}\hat{P}_i).$$

Éste es en esencia el *teorema de Gleason.* Luego el formalismo de la matriz de densidad garantiza que se cumplen en cada caso las propiedades mencionadas, y cualquier modificación a él las violaría en una u otra forma.

donde se obtuvo $\hat{\rho} = \sum_i w_i \hat{P}_i = \sum_i w_i |i\rangle\langle i|$, con lo que se recuperan las ecuaciones (21.3) y (21.8) simultáneamente. Esta ecuación constituye una generalización inmediata de la ecuación (21.7) y corresponde, a la vez, a la ecuación fundamental (21.6), con la expresión apropiada para $\hat{\rho}$.

Para enriquecer el concepto, es útil ver la matriz de densidad desde el punto de vista de la mecánica estadística, teoría en la cual desempeña un papel de importancia fundamental. Todo sistema físico de interés, cualquiera que sea, es abierto, es decir, se encuentra en contacto con sus alrededores e intercambia energía, momento, e incluso partículas, con el medio. Por lo tanto, ninguna de sus variables dinámicas puede poseer un valor perfectamente definido y constante. Por lo contrario, si el sistema se encuentra en equilibrio, sólo los valores medios de las variables dinámicas serán constantes, pero sus valores instantáneos estarán fluctuando aleatoria y constantemente alrededor de los promedios. La naturaleza aleatoria e impredecible de las fluctuaciones proviene de la enorme complejidad del medio que rodea normalmente al sistema, el que para su caracterización completa requiere un número enorme —prácticamente infinito— de variables, todas ellas sujetas a su vez a fluctuaciones aleatorias. En estas condiciones, si deseamos estudiar un sistema físico complejo, que puede encontrarse en diversos estados $|i\rangle$ dependiendo de las condiciones externas a él, deberemos prestar atención no sólo a este sistema, sino también a aquellos elementos del mundo físico con que se encuentra en contacto y que de manera más pronunciada influyen en su comportamiento, al menos desde el punto de vista de nuestro interés (para otros estudios, otros elementos externos podrían ser los relevantes). Incluyendo estos elementos como parte de nuestro "sistema completo", consideramos ahora a éste como desconectado del resto del mundo físico (es decir, consideramos que la influencia del resto del universo sobre el sistema completo es despreciable para nuestros propósitos); en esta aproximación y caracterizando el estado del exterior con los vectores $|\alpha\rangle$, el vector de estado del sistema completo lo podemos escribir en la forma (véase la sección 10.2):

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,\alpha} c_{i\alpha} |\alpha\rangle |i\rangle = \sum_i c_i(t) |i\rangle, \tag{21.9}$$

donde los coeficientes aleatorios $c_i(t) = \sum_\alpha c_{i\alpha}(t)|\alpha\rangle$ son combinaciones muy complicadas de estados del exterior. Este vector corresponde al caso en que el estado $|i\rangle$ del sistema contribuye con probabilidad fluctuante $|c_i|^2$ al estado $|\Psi\rangle$ del sistema completo; mientras el vector $|i\rangle$ caracteriza el estado del sistema de interés, los coeficientes c_i son determinados por el exterior con el cual está en contacto.

No es complicado establecer la relación que existe entre los coeficientes c_i y los pesos w_i; está claro que tal relación debe ser estadística, pues mientras los coeficientes c_i son cantidades fluctuantes, los pesos w_i son fijos para una situación dada. En efecto, debemos esperar que, en un sistema complicado, el número de partículas que se encuentran instantáneamente en un estado dado (por ejemplo, con energía en el intervalo $(E_i, E_i + \Delta E_i)$) varíe erráticamente; como, de acuerdo con la ecuación (21.9), este número es $|c_i|^2$, el propio coeficiente c_i variará caóticamente. El promedio de la variable $\hat{A}$ calculado con las reglas de la mecánica cuántica, y que denotamos como $\langle \hat{A} \rangle_{\text{MQ}}$, está dado por

$$\langle \hat{A} \rangle_{\text{MQ}} = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle i | \hat{A} | j \rangle. \tag{21.10a}$$

Para calcular $\langle\hat{A}\rangle$ debemos aún promediar la expresión anterior sobre el conjunto de posibles valores de las c_i, operación que denotaremos con una barra; nótese atentamente que ésta no es una operación cuántica. Obtenemos

$$\langle\hat{A}\rangle = \overline{\langle\hat{A}\rangle_{\text{MQ}}} = \sum_{i,j} \overline{c_i^* c_j} \langle i|\hat{A}|j\rangle. \tag{21.10b}$$

Para seguir adelante necesitamos introducir algunas hipótesis sobre el comportamiento estadístico de los coeficientes c_i. Dado el enorme número de grados de libertad que participan en la determinación del valor instantáneo de cada coeficiente, las hipótesis más naturales son las siguientes:

a) Postulado de pesos a priori. Se cumple que

$$\overline{c_i} = 0, \quad \overline{|c_i|^2} = w_i. \tag{21.11}$$

b) Postulado de independencia estadística. Se considera que si $i \neq j$, entonces c_i y c_j son estadísticamente independientes, es decir

$$\overline{c_i^* c_j} = 0, \quad i \neq j. \tag{21.12}$$

Al combinar ambas expresiones queda

$$\overline{c_i^* c_j} = w_i \delta_{ij}. \tag{21.13}$$

Los pesos w_i así definidos quedan determinados por factores físicos pertenecientes al sistema externo y al mecanismo de interacción; son, por lo tanto, ajenos al aparato teórico relativo al sistema estudiado aquí y por eso los estamos considerando dados. Su determinación corresponde a otras ramas de la física; por ejemplo, la mecánica estadística proporciona reglas para determinar estas funciones en ciertas condiciones. Al sustituir (21.13) en la ecuación (21.10b) obtenemos

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_{i,j} w_i \delta_{ij} \langle i|\hat{A}|j\rangle = \sum_i w_i A_i. \tag{21.14}$$

De esta manera hemos recuperado la ecuación (21.1) como una descripción estadística del sistema de interés.

La expresión (21.13) nos proporciona la relación buscada entre los pesos a priori y los coeficientes c_i del desarrollo del vector de estado del sistema completo. Por otra parte, de (21.3) se sigue que (consideramos la base como ortonormal):

$$\langle i|\hat{\rho}|j\rangle = \sum_k w_k \langle i|k\rangle\langle k|j\rangle = \sum_k w_k \langle k|j\rangle \delta_{ik} = w_i \langle i|j\rangle = w_i \delta_{ij}, \tag{21.15}$$

resultado que, sustituido en (21.13), da

$$\overline{c_i^* c_j} = \langle j|\hat{\rho}|i\rangle. \tag{21.16}$$

Esta expresión establece una conexión entre los elementos de matriz de $\hat{\rho}$ y los coeficientes de la función de estado Ψ y asigna un sentido estadístico directo a

los elementos de matriz de $\hat{\rho}$. Al sustituir en la ecuación (21.10b), recuperamos la fórmula fundamental (21.6):

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{i,j} \langle j|\hat{\rho}|i\rangle \langle i|\hat{A}|j\rangle = \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{A}.$$

La expresión (21.14) muestra que los diferentes estados $|i\rangle$ contribuyen independientemente al valor de $\langle \hat{A} \rangle$, como resultado de la hipótesis de independencia estadística (o fases al azar). Es precisamente la condición (21.12) la que asegura que no aparecen términos de interferencia entre los estados $|i\rangle$ y $|j\rangle$ al calcular el valor medio de $\hat{A}$. En efecto, con $\psi(x) = \sum c_i \varphi_i(x)$, la densidad espacial *promediada sobre los parámetros externos* es

$$\rho(x) = \overline{|\psi(x)|^2} = \sum_{i,j} \overline{c_i^* c_j} \varphi_i^* \varphi_j = \sum_i w_i |\varphi_i|^2 = \sum_i w_i \rho_i(x).$$

Obsérvese cómo la hipótesis de fases al azar se traduce en la desaparición de los términos de interferencia y el ensemble se manifiesta como una *superposición incoherente,* es decir, se suman probabilidades. Si las c_i fueran fijas y no se requiriera el promedio sobre sus realizaciones resultaría

$$\rho(x) = \sum_{ij} c_i^* c_j \varphi_i^* \varphi_j = \sum_i |c_i|^2 \rho_i(x) + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \varphi_i^* \varphi_j,$$

expresión que posee todos los términos de interferencia característicos de las superposiciones coherentes (de amplitudes) que representan los estados descritos por una función de onda (o puros). Éste fue el punto de vista al que se hizo referencia en la sección 5.1 para mostrar la necesidad de introducir la matriz de densidad si se desea estar en condiciones de estudiar sistemas más complejos que los descritos por un vector de estado. Más adelante tendremos oportunidad de retornar a este punto.

Los sistemas cuánticos que pueden caracterizarse mediante una amplitud de estado, o bien mediante una superposición coherente de amplitudes de estado, se llaman *estados puros.* Por lo contrario, cuando la descripción del sistema físico requiere la introducción de la matriz de densidad, es decir, cuando se trata de una *combinación incoherente de estados puros,* se dice que el sistema constituye una *mezcla estadística* o, simplemente, una *mezcla.* Todos los capítulos precedentes de este libro fueron dedicados al estudio de estados puros;[4] ahora dedicamos la atención al estudio de mezclas cuánticas.

Antes de cerrar esta sección es conveniente hacer una observación adicional. Los pesos o probabilidades a priori w_i son determinados, como hemos visto, por consideraciones ajenas al sistema estudiado, externas a él; su origen puede ser tanto cuántico como clásico, y su determinación es un problema físico del todo diferente, aunque no desconectado, del de nuestro interés inmediato. Normalmente se considera que estas probabilidades w_i son constantes, por lo que la evolución temporal de la matriz de densidad queda dada por la de los estados que contiene,

[4] La única excepción la encontramos en el problema ilustrativo 17.5, en donde se maneja una mezcla con pesos w_i.

es decir, por las reglas de la mecánica cuántica. Desde la perspectiva conceptual no tiene por qué ser así; podríamos pensar, por ejemplo, en el caso en que el exterior al sistema cambiara —porque la temperatura del baño térmico se modifique, o cualquier otra razón—. En esos casos, la evolución del sistema depende del exterior y el problema que tiene sentido estudiar es el del sistema completo. Ésta es la razón por la cual es costumbre limitarse al caso en que las condiciones exteriores permanecen invariables y constantes los pesos. En lo sucesivo entenderemos que esto es así y no insistiremos más en ello.

*21.2. Propiedades fundamentales de la matriz de densidad

Todas las propiedades básicas de la matriz de densidad se derivan de su definición, ecuación (21.3), y de la regla fundamental para calcular valores esperados, ecuación (21.6), a saber $\langle \hat{A} \rangle = \operatorname{tr} \hat{\rho} \hat{A}$. Si aquí tomamos $\hat{A} = 1$ queda

$$\operatorname{tr} \hat{\rho} = 1. \tag{21.17}$$

Este resultado es consecuencia directa de que

$$\sum_i w_i = 1, \tag{21.18}$$

como se sigue de (21.3) en combinación con (21.17):[5]

$$\sum_i w_i = 1 = \sum_i w_i \langle i|\, i\rangle = \operatorname{tr} \sum_i w_i |i\rangle\langle i| = \operatorname{tr} \hat{\rho}.$$

Como, por definición, los pesos w_i son positivos y reales,

$$w_i \geq 0, \quad w_i^* = w_i, \tag{21.19}$$

$\hat{\rho}$ es automáticamente autoadjunta:

$$\hat{\rho}^\dagger = \left(\sum_i w_i |i\rangle\langle i| \right)^\dagger = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| = \hat{\rho}. \tag{21.20}$$

Este resultado se sigue también de la ecuación (21.5), que muestra que $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$. De esta misma expresión se sigue que

$$\rho_{nn} = \sum_i w_i |a_{in}|^2 \geq 0.$$

Como (21.17) establece que $\sum_n \rho_{nn} = 1$, resulta que los elementos diagonales de la matriz de densidad, además de ser reales, satisfacen la restricción

$$0 \leq \rho_{nn} \leq 1. \tag{21.21}$$

[5] Si los estados $|i\rangle$ no son ortogonales no necesariamente se cumple la ecuación (21.18).

De los resultados anteriores se sigue que si la mezcla contiene N estados puros independientes, queda caracterizada por una matriz hermitiana de dimensión $N \times N$, positiva definida[6] (es decir, con elementos en la diagonal principal no negativos) y de traza 1. Como esta matriz contiene $N^2 - 1$ parámetros reales, éstos son los que se requieren para especificar el estado de la mezcla caracterizada por $\hat{\rho}$.[7] Por ejemplo, una mezcla arbitraria de estados de espín $1/2$ contiene dos estados puros independientes ($N = 2$), que corresponden a espín hacia abajo y hacia arriba. Por lo tanto, el estado de polarización de estas partículas (electrones, nucleones, etc.) queda especificado por tres parámetros, que podemos escoger como las componentes del vector de polarización, como veremos más adelante.

Cualquier matriz hermitiana positiva definida de traza 1 puede ser tomada como una matriz de densidad. La demostración es la siguiente. Sea $\hat{\rho}'$ un operador que cumple con estos requisitos; en su propia representación podemos hacer su descomposición espectral usando la ecuación (8.46c), por lo que si ρ'_n son los eigenvalores de $\hat{\rho}'$, escribimos

$$\hat{\rho}' = \sum_n \rho'_n |n\rangle\langle n|.$$

Como la traza es 1, se cumple que

$$\sum_n \rho'_n = 1,$$

y como los eigenvalores de un operador hermitiano son reales (y en este caso positivos definidos por hipótesis), también se cumple que

$$0 \leq \rho'_n \leq 1.$$

En consecuencia, los eigenvalores ρ'_n tienen las propiedades requeridas para poder ser usados como pesos estadísticos y $\hat{\rho}'$ puede ser interpretada como un operador estadístico.

La matriz $\hat{\rho}$ posee también la siguiente propiedad; pasando a la representación en que es diagonal, $\rho_{nm} = \rho_n \delta_{mn}$, podemos escribir

$$\operatorname{tr} \hat{\rho}^2 = \sum_{n,m} \rho_{nm}\rho_{mn} = \sum_{n,m} \rho_n^2 \delta_{mn} = \sum_n \rho_n^2 \leq \left(\sum_n \rho_n\right)^2 = (\operatorname{tr}\rho)^2 = 1.$$

Puesto que la traza es independiente de la representación (véase el problema 21.2 con $\hat{A} = \hat{u}$, $\hat{C} = \hat{u}^\dagger$ y $\hat{u}$ unitaria), obtenemos que, en general:

$$\operatorname{tr} \hat{\rho}^2 \leq 1. \tag{21.22}$$

[6] Una matriz ρ es positiva definida si para un vector cualquiera con componentes A_m, $\sum_{m,n} \rho_{nm} A_n^* A_m > 0$ (o sea, $A^\dagger \rho A > 0$). Que esto se cumple aquí es inmediato a partir de la ecuación (21.5), de la que se sigue que $\sum_{nm} \rho_{nm} A_n^* A_m = \sum_i w_i \left|\sum_n a_{in} A_n\right|^2 \geq 0$. Los valores propios de una matriz positiva definida son no negativos.

[7] La matriz cuadrada $N \times N$ contiene N^2 elementos complejos; la condición de hermiticidad reduce el número de parámetros reales independientes a N^2; la condición sobre la traza baja este número a $N^2 - 1$.

El signo = se aplica si y sólo si el estado es puro, como se muestra en la sección 21.3.

Por otra parte, es posible mostrar que la matriz $\hat{\rho}$ se transforma ante un cambio de representación siguiendo las reglas generales de transformación de un operador, ecuación (9.51). En efecto, si pasamos de la representación $|i\rangle$ a una nueva representación $|p\rangle$ mediante el operador unitario $\hat{U}$,

$$|p\rangle = \hat{U}|i\rangle,$$

podemos escribir

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i |i\rangle\langle i| = \sum_i w_i \hat{U}^{-1}|p\rangle\langle p|\hat{U} = \hat{U}^{-1}\left(\sum w_p |p\rangle\langle p|\right)\hat{U},$$

donde en la última igualdad hemos tomado en cuenta que los eigenvalores de un operador no cambian con la representación. La cantidad entre paréntesis es la matriz de densidad en la nueva representación, que denotamos con $\hat{\rho}'$; luego hemos demostrado que

$$\hat{\rho} = \hat{U}^{-1}\hat{\rho}'\hat{U},$$

o, invirtiendo,

$$\hat{\rho}' = \hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^{-1}. \tag{21.23}$$

De esta propiedad se sigue que el valor esperado de cualquier operador es independiente de la representación. En efecto, denotando con una $'$ las variables en la nueva representación, tenemos que

$$\langle\hat{A}\rangle' = \operatorname{tr}\hat{\rho}'\hat{A}' = \operatorname{tr}\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^{-1}\hat{U}\hat{A}\hat{U}^{-1} = \operatorname{tr}\hat{U}\hat{\rho}\hat{A}\hat{U}^{-1} = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{A}\hat{U}^{-1}\hat{U} = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{A} = \langle\hat{A}\rangle.$$

En la derivación se usó el teorema $\operatorname{tr}\hat{A}\hat{B} = \operatorname{tr}\hat{B}\hat{A}$ (véase el problema 21.1).

Antes de seguir adelante y como ilustración es conveniente aplicar la teoría general al caso particular de la representación de coordenadas (suponiendo que ello tenga sentido en el caso de interés). Escribimos el operador $\hat{\rho}$ en la forma

$$\hat{\rho} = \sum_{i,m,n} w_i a_{im} a_{in}^* |m\rangle\langle n| = \sum_{m,n} \rho_{mn}|m\rangle\langle n|, \tag{21.24a}$$

en donde

$$\rho_{mn} = \sum_i w_i a_{im} a_{in}^*. \tag{21.24b}$$

De aquí obtenemos que

$$\rho(x', x) \equiv \langle x'|\hat{\rho}|x\rangle = \sum_{m,n} \rho_{mn}\langle x'|m\rangle\langle n|x\rangle,$$

y si denotamos con $\varphi_n(x) = \langle x|n\rangle$ la función de onda del estado $|n\rangle$ en la representación de coordenadas, obtenemos finalmente un importante resultado:

$$\rho(x', x) = \sum_{m,n} \rho_{mn}\varphi_m(x')\varphi_n^*(x). \tag{21.25}$$

Por lo tanto, el valor esperado de $\hat{A}$ resulta

$$\langle \hat{A} \rangle = \operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{A} = \int dx \langle x|\hat{\rho}\hat{A}|x\rangle. \tag{21.26}$$

Para reducir esta expresión, observamos que

$$\langle x|\hat{\rho}\hat{A}|x\rangle = \int dx' \langle x|\rho|x'\rangle\langle x'|\hat{A}|x\rangle = \int dx' \rho(x,x')\langle x'|\hat{A}|x\rangle.$$

Al sustituir, queda

$$\langle \hat{A} \rangle = \int dx\, dx' \rho(x,x')\langle x'|\hat{A}|x\rangle. \tag{21.27}$$

Ésta no es sino la forma específica de la regla general $\langle \hat{A} \rangle = \operatorname{tr}\left(\hat{\rho}\hat{A}\right)$ con $\hat{\rho}$ y $\hat{A}$ matrices continuas. En general, podemos escribir el elemento de matriz del operador $\hat{A}$ —que actúa sobre x— en la forma

$$\langle x'|\hat{A}|x\rangle = \hat{A}_x \langle x'|x\rangle = \hat{A}_x \delta(x'-x), \tag{21.28}$$

donde el subíndice x significa que $\hat{A}$ opera sólo sobre la variable x. Por ejemplo, poniendo $\hat{A} = 1$ se obtiene a partir de (21.28) $\langle x'|1|x\rangle = \delta(x'-x)$, y (21.27) da

$$1 = \int dx\, dx' \rho(x,x')\delta(x'-x) = \int \rho(x,x)\, dx, \tag{21.29a}$$

que es inmediato si recordamos que la traza de ρ es 1. Análogamente, con $\hat{A} = f(x)$ una función arbitraria, resulta $\langle x'|f(x)|x\rangle = f(x)\delta(x'-x)$ y

$$\langle f(x) \rangle = \int f(x)\rho(x,x)\, dx. \tag{21.29b}$$

De estos dos resultados se infiere que la densidad espacial de partículas está dada por el elemento diagonal de $\rho(x,x')$:

$$\rho(x) = \rho(x,x). \tag{21.29c}$$

Si, por lo contrario, deseamos calcular $\langle \hat{p} \rangle$, hacemos $\hat{A} = \hat{p}$ y obtenemos de (21.28):

$$\langle x'|\hat{p}|x\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x),$$

con lo que se obtiene, después de una integración por partes,

$$\langle \hat{p} \rangle = -i\hbar \int dx\, dx' \rho(x,x') \frac{\partial}{\partial x}\delta(x'-x) = i\hbar \int dx \left[\frac{\partial \rho(x,x')}{\partial x}\right]_{x'=x}. \tag{21.30}$$

Para construir la ecuación que determina la evolución temporal de $\hat{\rho}$ podemos proceder como sigue. Al usar la ecuación (9.40a) podemos escribir el estado $|i\,(t)\rangle$ en el tiempo t en términos del estado $|i\,(t_0)\rangle$ en el tiempo inicial t_0 y el operador de evolución $\hat{S}(t,t_0)$:

$$|i\,(t)\rangle = \hat{S}(t,t_0)|i(t_0)\rangle. \tag{21.31}$$

A su vez, la evolución de $\hat{S}$ está determinada por la ecuación (9.40b):

$$i\hbar\frac{\partial\hat{S}}{\partial t}=\hat{H}\hat{S}. \tag{21.32}$$

La ecuación (21.31) nos permite relacionar $\hat{\rho}(t)$ con $\hat{\rho}(t_0)$ (suponiendo pesos constantes):[8]

$$\begin{aligned}\hat{\rho}(t)=\sum_i w_i|i(t)\rangle\langle i(t)| &= \sum_i w_i\hat{S}|i(t_0)\rangle\langle i(t_0)|\hat{S}^\dagger\\ &= \hat{S}(t,t_0)\left[\sum_i w_i|i(t_0)\rangle\langle i(t_0)|\right]\hat{S}^\dagger(t,t_0)\\ &= \hat{S}(t,t_0)\hat{\rho}(t_0)\hat{S}^\dagger(t,t_0).\end{aligned} \tag{21.33}$$

Es de esta relación de donde podemos obtener la ecuación de evolución buscada, pues basta derivar parcialmente respecto del tiempo para obtener, con ayuda de la ecuación (21.32) y su adjunta, que

$$\begin{aligned}\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}=\frac{\partial\hat{S}}{\partial t}\hat{\rho}(t_0)\hat{S}^\dagger+\hat{S}\hat{\rho}(t_0)\frac{\partial\hat{S}^\dagger}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H}\hat{S}\hat{\rho}(t_0)\hat{S}^\dagger-\hat{S}\hat{\rho}(t_0)\hat{S}^\dagger\hat{H}\right]\\ &= \frac{1}{i\hbar}\left[\hat{H}\hat{\rho}(t)-\hat{\rho}(t)\hat{H}\right],\end{aligned}$$

o bien, en forma de un conmutador,

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}=[\hat{H},\hat{\rho}]. \tag{21.34a}$$

A esta ley se le conoce como *ecuación de von Neumann*. Nótese que el signo de esta expresión es el opuesto al que corresponde a la ecuación de movimiento de una variable dinámica en la descripción de Heisenberg, ecuación (9.52a). La razón es que en realidad (21.34a) significa que $i\hbar\,(d\hat{\rho}/dt)=i\hbar\,(\partial\hat{\rho}/\partial t)+[\hat{\rho},\hat{H}]=0$, es decir,

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt}=0. \tag{21.34b}$$

Ésta es la versión cuántica del teorema de Liouville, que (en su versión clásica) establece que el número de estados contenidos en una región dada del espacio fase se conserva.[9]

En el caso especial, pero muy importante, en que el hamiltoniano es independiente del tiempo, se tiene que (véase la ecuación (9.39)):

$$\hat{S}(t,t_0)=e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$$

[8] El resultado es inmediato usando la ecuación (21.23) con $\hat{U}=\hat{S}$.

[9] Definiendo el operador de Liouville tal que $\hat{L}\cdot=[\hat{H},\hat{\cdot}]$, queda $\hat{L}\hat{\rho}=[\hat{H},\hat{\rho}]$ y la ecuación de von Neumann toma la forma

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}=\hat{L}\hat{\rho},$$

que es la llamada *ecuación de Liouville cuántica*.

y resulta

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\hat{\rho}(t_0)e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}.$$

En la representación de energía, $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, se obtiene

$$\langle n|\rho(t)|n'\rangle = \langle n|e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}\rho(t_0)e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}|n'\rangle = e^{-i\omega_{nn'}(t-t_0)}\langle n|\hat{\rho}(t_0)|n'\rangle. \quad (21.34c)$$

Vemos que la evolución temporal de $\hat{\rho}(t)$ se reduce en la representación de energía a una oscilación de los elementos de matriz no diagonales.

De la ecuación de evolución (21.34a) se sigue que si $\hat{\rho}$ depende sólo de integrales de movimiento, entonces

$$\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = 0$$

y el sistema se encuentra en equilibrio. Este resultado tiene su contraparte clásica, que establece que toda distribución que depende sólo de integrales de movimiento corresponde a un estado de equilibrio. Este paralelismo se debe al hecho de que la ecuación de evolución de la matriz de densidad (21.34a) puede considerarse como análogo cuántico de la ecuación de Liouville, como vimos. Sin embargo, hay que insistir en que esta última ecuación corresponde a una descripción en el espacio fase, mientras que en el problema cuántico la evolución se da en el espacio de Hilbert.

*21.3. Estados puros

La descripción de un sistema físico en términos de una matriz de densidad es la descripción cuántica más general de que se dispone; este formalismo incluye como caso particular la descripción de estados puros. Para ver cómo describimos un estado puro en términos de la matriz de densidad, notamos que si el sistema se encuentra en el estado puro $|p\rangle$, entonces sólo este estado se realiza en la mezcla, por lo que la contribución a ella de cualquier otro estado $|q\rangle$ es nula ($q \neq p$). Por lo tanto, el estado puro queda definido por las condiciones

$$w_i = \delta_{pi} \quad (21.35)$$

y la matriz de densidad se reduce a

$$\hat{\rho} = \sum_i w_i|i\rangle\langle i| = \sum_i \delta_{pi}|i\rangle\langle i| = |p\rangle\langle p|,$$

es decir, coincide con el proyector del estado $|p\rangle$:

$$\hat{\rho} = |p\rangle\langle p| = \hat{P}_p \quad (21.36)$$

(este resultado es inmediato de una comparación de las ecuaciones (21.7) y (21.8)). Por ejemplo, en la representación de coordenadas la matriz de densidad del estado puro $\psi_p(x)$ es

$$\rho_p(x', x) = \langle x'|p\rangle\langle p|x\rangle = \psi_p(x')\psi_p^*(x). \quad (21.37)$$

De la ecuación (21.36) se sigue que

$$\hat{\rho}^2 = |p\rangle\langle p|p\rangle\langle p| = |p\rangle\langle p|,$$

por lo que la matriz de densidad para un estado puro es idempotente:[10]

$$\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}. \tag{21.38}$$

Ésta es la propiedad que se utiliza para definir un estado puro.

Como una relación algebraica entre matrices vale también para sus eigenvalores, los eigenvalores ρ' de la matriz de densidad de un estado puro satisfacen la ecuación $\rho'^2 = \rho'$, por lo que pueden ser sólo 0 y 1. Como $\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1$ sólo uno de los eigenvalores puede ser 1, por lo que en su representación diagonal la matriz de densidad del estado puro $|p\rangle$ tiene un 1 en el elemento diagonal (pp) y el resto de elementos son nulos. Como ejemplos simples pueden verse las matrices (21.43) y (21.44) construidas más adelante.

Por la ecuación (21.22) sabemos que para una mezcla se cumple que $\operatorname{tr}\hat{\rho}^2 \leq 1$ y (21.38) nos dice que el signo de igualdad se aplica sólo si se trata de un estado puro (pues $\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1$ siempre). Esto nos permite definir el *grado de impureza* de una mezcla como $\mathcal{I} \equiv 1 - \operatorname{tr}\hat{\rho}^2 = \operatorname{tr}(\hat{\rho} - \hat{\rho}^2) = \operatorname{tr}\hat{\rho}\,(1 - \hat{\rho})$, cantidad que representa el valor esperado de $1 - \hat{\rho}$ y vale 0 para un estado puro y tiende al valor 1 conforme aumenta la impureza (cuando $\operatorname{tr}\hat{\rho}^2 \ll 1$).[11]

Para el estado puro $|p\rangle$, tenemos que

$$\langle\hat{A}\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{A} = \operatorname{tr}|p\rangle\langle p|\hat{A} = \langle p|\hat{A}|p\rangle,$$

con lo que recuperamos la definición de valor esperado usada en la mecánica cuántica de estados puros:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle p|\hat{A}|p\rangle.$$

Podemos usar los resultados anteriores para confirmar que la superposición que caracteriza a un estado puro es coherente, es decir, capaz de dar lugar a interferencia. Sea $|\psi\rangle$ el estado puro en cuestión, que expresamos como la superposición

$$|\psi\rangle = \sum_n q_n|n\rangle; \tag{21.39}$$

la matriz de densidad está dada por

$$\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi| = \sum_{n,m} q_n q_m^*|n\rangle\langle m| = \sum_n |q_n|^2|n\rangle\langle n| + \sum_{n\neq m} q_n q_m^*|n\rangle\langle m|. \tag{21.40}$$

[10] Esto es una consecuencia directa del hecho de que $\hat{\rho}$ se reduce a un operador de proyección, pues éstos son idempotentes, por definición (véase la sección 10.6).

[11] La ecuación (21.38) puede escribirse en la forma $\sum w_n^2\,|n\rangle\,\langle n| = \sum w_n\,|n\rangle\,\langle n|$, que conduce a $w_n^2 = w_n$, es decir, una matriz de densidad idempotente puede contener sólo pesos de valor 0 o 1. Pero como la condición sobre la traza implica que sólo uno de los pesos puede ser diferente de cero, la condición (21.38) de idempotencia resulta necesaria y suficiente para definir un estado puro.

El extremo opuesto al caso puro corresponde a una situación en que la total falta de información sobre el posible estado de cualquiera de los subsistemas conduce a asignarles igual peso a todos ellos, lo que da, si la mezcla contiene un total de N componentes, $w_n = 1/N$. En este caso se obtiene

$$\operatorname{tr}\hat{\rho}^2 = \sum^N w_n^2 = \sum^N \frac{1}{N^2} = \frac{1}{N}.$$

Para $N \to \infty$ esta cantidad puede tomar valores arbitrariamente pequeños. Consideraciones de simetría permiten concluir que éste es el valor mínimo que puede tomar $\operatorname{tr}\hat{\rho}^2$. En efecto, si dos de los pesos toman valor $1/N + \delta$ y $1/N - \delta$ (la traza es 1), se produce un cambio en $\operatorname{tr}\hat{\rho}^2$ dado por $(1/N + \delta)^2 + (1/N - \delta)^2 - 2/N^2 = 2\delta^2 \geq 0$, y el valor de $\operatorname{tr}\hat{\rho}^2$ aumentaría para cualquier $\delta \neq 0$.

El grupo de términos diagonales puede expresarse como

$$\sum_n |q_n|^2 |n\rangle\langle n| = \sum_n |q_n|^2 \hat{\rho}_n,$$

es decir, como una suma incoherente (sin interferencias) de las contribuciones de cada uno de los estados puros $|n\rangle$, con matriz de densidad $\hat{\rho}_n = |n\rangle\langle n|$. El resto de los términos en la expresión para $\hat{\rho}$ constituye la contribución de las interferencias entre los estados $|n\rangle$ y $|m\rangle$; si la superposición fuera incoherente, estos términos no podrían aparecer (*cf.* la ecuación (21.3)).

Para ayudar a fijar ideas vamos a analizar un ejemplo simple. Para ello usaremos el problema de polarización de electrones, que se estudiará con mayor amplitud en la sección 21.5, limitándonos por el momento a ejemplificar el formalismo. Como base para describir los estados de espín del electrón utilizamos los vectores $|+\rangle = \binom{1}{0}$ y $|+\rangle = \binom{0}{1}$. Como se vio en la subsección 8.4.3, el estado *puro* más general lo podemos caracterizar con el vector

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a|+\rangle + b|-\rangle \equiv |p\rangle. \tag{21.41}$$

Como a y b son números complejos, tomando en cuenta la condición de normalización $|a|^2 + |b|^2 = 1$, quedan tres parámetros independientes, como se requiere de acuerdo con la teoría general. La matriz de densidad de este estado puro se construye usando las ecuaciones (21.36) y (21.41). Se obtiene

$$\hat{\rho} = |p\rangle\langle p| = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^*a & ab^* \\ a^*b & b^*b \end{pmatrix}. \tag{21.42}$$

Demostrar que $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$ en este caso es un ejercicio algebraico elemental, pero interesante. Consideremos ahora varios casos particulares. Si los electrones están polarizados totalmente hacia arriba, debemos poner $a = 1, b = 0$ y resulta

$$\hat{\rho}_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{21.43}$$

De aquí se sigue que este operador es el proyector de estados $\uparrow$. Si, por el contrario, la polarización total es hacia abajo, deberemos tomar $a = 0, b = 1$ para obtener

$$\hat{\rho}_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{21.44}$$

que nos da el proyector de estados $\downarrow$. Por último, si los electrones están totalmente polarizados en alguna dirección del plano xOy podemos poner, por ejemplo, $a = b = (1/2)^{1/2}$, por lo que resulta:[12]

$$\hat{\rho}_x = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad \text{etc.} \tag{21.45}$$

[12] Este problema se estudia con mayor detalle en la sección 21.5, donde se demuestra que la matriz de densidad $\hat{\rho}_x$ describe electrones polarizados sobre el eje Ox.

Podemos construir mezclas arbitrarias de los estados puros anteriores. Por ejemplo, supongamos que una fracción p de los electrones se encuentra polarizada hacia arriba, mientras que el resto se encuentra polarizado hacia abajo; en este caso la matriz de densidad queda dada por:[13]

$$\hat{\rho} = p\hat{\rho}_{\uparrow} + (1-p)\hat{\rho}_{\downarrow} = \begin{pmatrix} p & 0 \\ 0 & 1-p \end{pmatrix}. \tag{21.46}$$

Está claro que la $\hat{\rho}$ dada por la ecuación (21.42) contiene precisamente la misma información que el estado puro (21.41); ambas descripciones del sistema son del todo equivalentes. La matriz en la ecuación (21.46) no es de la forma de la matriz (21.42) si $p \neq 0, 1$, pues la mezcla descrita por aquélla no puede ser descrita en términos de un sólo vector de estado, es decir, en el caso en que (21.46) se aplica, sólo es posible describir el estado del sistema mediante la matriz de densidad.

Los ejemplos que acabamos de ver sugieren una observación que, aunque relativa a una propiedad de la descripción que en este momento debe ser ya evidente, puede sin embargo contribuir a evitar posibles confusiones. Matrices de densidad como las dadas por las ecuaciones (21.43) o (21.44) pueden ser expresadas en términos de un sólo vector de estado ($|+\rangle$ o $|-\rangle$, respectivamente), mientras que la dada por la ecuación (21.45) es una superposición de ambos estados. Sin embargo, en este caso esta propiedad es relativa, pues depende enteramente de la base usada para la descripción. Por ejemplo, en un sistema coordenado apropiadamente girado respecto al usado en los cálculos anteriores, las matrices $\hat{\rho}_{\uparrow}$ y $\hat{\rho}_{\downarrow}$ se expresarían como una superposición de estados, mientras que la $\hat{\rho}_{\pi/4}$ correspondería a uno solo de los vectores base. Algo enteramente diferente ocurre con una matriz de densidad que describe una mezcla, como, por ejemplo, la dada por la ecuación (21.46): si $p \neq 0$ o 1, no existe base alguna en que esta matriz pueda expresarse en términos de un sólo vector de estado. En resumen y entendiéndolo con el debido cuidado, podríamos decir que mientras que la superposición es una propiedad relativa para un estado puro (respecto de una base), ella es irreducible para una mezcla (además de que en el primer caso es coherente, mientras que en el segundo es incoherente).

*21.4. Matriz de densidad en la mecánica cuántica estadística

Hemos visto que la matriz de densidad nos permite hacer la descripción más general conocida de un sistema cuántico abierto y que, en particular, puede considerársele como la contraparte mecánico-cuántica de la función de distribución clásica, en cuanto que su ecuación de evolución es la versión cuántica de la ecuación de Liouville. En esta sección usaremos esta perspectiva para ver cómo se utiliza la matriz de densidad para construir una teoría de sistemas que exigen un tratamiento a la vez estadístico y cuántico, como son los que estudia la mecánica estadística.

Tomemos un sistema de dimensiones macroscópicas —que llamaremos macrosistema— compuesto de un gran número de (micro) sistemas, como puede ser un

[13] Nótese que:

$$\hat{\rho}^2 = \begin{pmatrix} p^2 & 0 \\ 0 & (1-p)^2 \end{pmatrix} \neq \hat{\rho} \quad \text{si} \quad p \neq 0,\ 1.$$

volumen de gas, etc. Si el macrosistema se encuentra en equilibrio a temperatura fija T y E_n representa los eigenvalores del hamiltoniano $\hat{H}$ de uno de sus sistemas componentes, la probabilidad de que éste se encuentre en un estado de energía E_n está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$w_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n},$$

con $\beta = 1/kT$, donde $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ es la *función de partición,* que garantiza que $\sum w_n = 1$. Nótese que cada estado contribuye al valor de Z con un número de sumandos igual al orden de la degeneración del correspondiente estado. La matriz de densidad toma ahora la forma (por simplicidad, consideramos estados no degenerados)

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|, \tag{21.47}$$

en donde $|n\rangle$ representa uno de los eigenvectores de $\hat{H}$, $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$.[14] Es posible reescribir la ecuación anterior en forma independiente de la representación. En efecto

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta \hat{H}} |n\rangle\langle n| = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |n\rangle\langle n|,$$

y tomando en cuenta que $|n\rangle$ es miembro de un conjunto completo, queda

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}. \tag{21.48}$$

El ensemble de sistemas descritos con esta matriz de densidad es, por definición, un ensemble canónico. Como $\hat{\rho}$ depende sólo del hamiltoniano, que es una integral de movimiento (aparte de parámetros fijos como β), se trata de un ensemble en equilibrio, cuyas propiedades termodinámicas quedan determinadas por la función de partición Z. Como

$$\operatorname{tr} \hat{\rho} = 1 = \frac{1}{Z} \operatorname{tr} e^{-\beta \hat{H}},$$

la función de partición tiene el valor

$$Z = \operatorname{tr} e^{-\beta \hat{H}}. \tag{21.49}$$

Al sustituir este resultado en la ecuación (21.48) se obtiene

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\operatorname{tr} e^{-\beta \hat{H}}}. \tag{21.50}$$

[14] Obsérvese que para los eigenestados $|k\rangle$ del hamiltoniano se obtiene que

$$\hat{\rho}|k\rangle = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta \hat{H}} |n\rangle \langle n\,|k\rangle = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k} |k\rangle = w_k |k\rangle,$$

es decir, son estados propios de la matriz de densidad con eigenvalor igual al peso estadístico del estado.

Asimismo, los pesos w_n están dados, según la ecuación (21.47), por

$$w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \tag{21.51}$$

Es importante notar que la suma en el denominador de esta expresión es sobre los estados, no sobre los eigenvalores, que no es lo mismo cuando existe degeneración.

Un ensemble gran canónico se construye en forma análoga, pero permitiendo que el número de partículas del sistema pueda variar, por lo que se escribe

$$\hat{\rho}_G = \frac{e^{\beta\left(\mu\hat{n}-\hat{H}\right)}}{\operatorname{tr} e^{\beta\left(\mu\hat{n}-\hat{H}\right)}},$$

en donde μ es el potencial químico (parcial) y $\hat{n}$ es el operador de número. Por ejemplo, el número medio de partículas en el subsistema es ($Z_G = \operatorname{tr} e^{\beta\left(\mu\hat{n}-\hat{H}\right)}$):

$$\langle N\rangle = \operatorname{tr}\hat{n}\hat{\rho}_G = \frac{\operatorname{tr}\left(\hat{n}e^{\beta\left(\mu\hat{n}-\hat{H}\right)}\right)}{\operatorname{tr} e^{\beta\left(\mu\hat{n}-\hat{H}\right)}} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_G.$$

Este tema se sale demasiado del curso sin embargo, por lo que referimos al lector interesado a los textos de mecánica estadística cuántica. Lo que importa recalcar aquí es que, con los métodos propuestos, se hace posible construir una descripción estadística de los sistemas cuánticos sin introducir la noción de espacio fase.

Los cálculos termodinámicos son ahora los usuales. Por ejemplo, la energía media del sistema canónico está dada por

$$U \equiv \langle E\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H} = \frac{\operatorname{tr}\hat{H}e^{-\beta\hat{H}}}{\operatorname{tr} e^{-\beta\hat{H}}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}. \tag{21.52}$$

Análogamente, la energía libre F queda determinada por la ecuación

$$e^{-\beta F} = Z, \tag{21.53}$$

etc. Conocidas la energía libre y la energía media, podemos determinar la entropía del sistema mediante la expresión

$$F = U - TS, \tag{21.54}$$

y así sucesivamente.

Vamos a aplicar estos resultados al estudio del problema del cuerpo negro, para derivar la distribución de Planck como consecuencia del postulado de cuantización del campo electromagnético, siguiendo las ideas desarrolladas en las secciones 11.4 y 17.6. Para ello, consideramos la radiación electromagnética en una cavidad en equilibrio térmico a temperatura T. La energía media que contiene el modo normal del campo de frecuencia ω es $\overline{n}\hbar\omega$, en donde $\overline{n}$ es el número medio de cuantos de dicho modo y se ignora la energía del punto cero. Si escribimos el hamiltoniano del campo para cada modo normal como el de un oscilador armónico cuántico, ecuación (11.57) (omitiendo la energía del punto cero), queda

$$\hat{H} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a} \tag{21.55}$$

y si usamos la matriz de densidad canónica, ecuación (21.50), la energía media del modo normal ω queda dada por

$$\langle E\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{H} = \hbar\omega\frac{\sum_{n=0}^{\infty}\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}e^{-\beta\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}}|n\rangle}{\sum_{n=0}^{\infty}\langle n|e^{-\beta\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}}|n\rangle} \equiv \hbar\omega\overline{n}. \tag{21.56}$$

Como los eigenestados del hamiltoniano son también eigenestados del operador de número $\hat{a}^\dagger\hat{a}$, o sea $\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle$, se cumple que

$$e^{-\beta\hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}}|n\rangle = e^{-\beta\hbar\omega n}|n\rangle.$$

A partir de esto y de la ecuación (21.49) obtenemos:

$$\langle E\rangle = \hbar\omega\frac{\sum\langle n|ne^{-\beta\hbar\omega n}|n\rangle}{\sum\langle n|e^{-\beta\hbar\omega n}|n\rangle} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z. \tag{21.57a}$$

La función de partición se calcula fácilmente en este caso, pues se trata de sumar una progresión geométrica:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty}(e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{21.58}$$

Al sustituir este valor en la ecuación anterior, obtenemos

$$\langle E\rangle \equiv \hbar\omega\overline{n} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}, \tag{21.57b}$$

que da para el número medio de fotones en el estado n en equilibrio termodinámico

$$\overline{n} = \operatorname{tr}(\hat{\rho}\hat{a}^\dagger\hat{a}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}. \tag{21.59}$$

La ecuación (21.57b) coincide exactamente con la expresión (1.8), cuando se toma en cuenta la relación fundamental (1.11); es decir, hemos derivado la distribución de Planck a partir del postulado de cuantización del campo electromagnético. Es fácil mostrar que si se incluye la energía del punto cero de cada oscilador elemental, la distribución de Planck adquiere una contribución adicional atérmica (véase el problema 21.10):

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1}. \tag{21.60a}$$

La densidad espectral asociada a esta energía media podemos determinarla directamente de los resultados de la sección 1.1; se obtiene

$$\rho(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT}-1}\right). \tag{21.60b}$$

Los resultados que acabamos de obtener dependen esencialmente de la regla de conmutación $\left[\hat{a},\hat{a}^\dagger\right] = 1$ usada para cuantizar el campo electromagnético (véanse las secciones 17.5 y 17.6). Como se demuestra en la subsección 16.4.2, para la cuantización de fermiones debe utilizarse la regla de *anticonmutación* $\left\{\hat{a},\hat{a}^\dagger\right\} \equiv$

$\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1$, por lo que resulta interesante ver qué resultados se obtienen en este caso. Para hacer un cálculo más general observamos que un desarrollo en serie muestra que

$$\operatorname{tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\hat{a}^\dagger\hat{a}\right) = \operatorname{tr}\left(\hat{a}e^{-\beta\hat{H}}\hat{a}^\dagger\right) = e^{-\beta\hbar\omega}\operatorname{tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\hat{a}\hat{a}^\dagger\right) = e^{-\beta\hbar\omega}\operatorname{tr}\left(e^{-\beta\hat{H}}\left(1 \mp \hat{a}^\dagger\hat{a}\right)\right),$$

en donde el signo superior corresponde a fermiones y el inferior a bosones. De aquí se sigue, al multiplicar por $e^{\beta\hbar\omega}$ y despejar, que

$$(e^{\beta\hbar\omega} \pm 1)\operatorname{tr} e^{-\beta\hat{H}}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \operatorname{tr} e^{-\beta\hat{H}} = Z,$$

es decir

$$\overline{n} = \langle\hat{a}^\dagger\hat{a}\rangle = \frac{1}{Z}\operatorname{tr} e^{-\beta\hat{H}}\hat{a}^\dagger\hat{a} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} \pm 1}, \tag{21.61}$$

resultados que corresponden a la estadística de Bose-Einstein para bosones (signo inferior y conmutadores) y a la estadística de Fermi-Dirac para fermiones (signo superior y anticonmutadores, véase la ecuación (16.58)). Algunos aspectos complementarios de la distribución de Planck se estudian brevemente en el problema ilustrativo 21.1.

Estudiaremos ahora una variante de este mismo problema. Se trata de encontrar la distribución de equilibrio en la representación de coordenadas de osciladores armónicos (mecánicos) que se encuentran en un baño térmico a temperatura T. Si dejamos de lado por el momento el factor de normalización, la matriz de densidad de un ensemble canónico de osciladores en equilibrio resulta, según la ecuación (21.48):

$$\hat{\rho}_B \equiv Z\hat{\rho} = e^{-\beta\hat{H}}. \tag{21.62}$$

Al derivar esta expresión respecto de β se obtiene la *ecuación de Bloch:*[15]

$$\frac{\partial\hat{\rho}_B}{\partial\beta} = -\hat{H}\hat{\rho}_B. \tag{21.63}$$

Esta ecuación diferencial sustituye a la ecuación estacionaria de Schrödinger (o de von Neumann); ella incluye la información del comportamiento cuántico (a través del hamiltoniano) y el requerimiento de que se trata de una distribución canónica en equilibrio termodinámico. El hamiltoniano del oscilador armónico lo escribimos en términos de la variable adimensional $\xi = x/\alpha_0$ ($\alpha_0^2 = \hbar/m\omega$, ecuación (11.22)) en la forma (*cf.* la derivación de la ecuación (11.50)):

$$\hat{H} = \tfrac{1}{2}\hbar\omega(\hat{p}_\xi^2 + \xi^2); \tag{21.64}$$

además es conveniente introducir la variable adimensional θ, inversamente proporcional a la temperatura absoluta del baño:

$$\theta = \frac{1}{2}\hbar\omega\beta = \frac{\hbar\omega}{2kT}. \tag{21.65}$$

[15] Una exposición introductoria de la ecuación de Bloch puede encontrarse en el libro de R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin, 1972), capítulo 2.

En términos de estas variables, la ecuación diferencial (21.63) toma la forma

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 \rho_B}{\partial \xi^2} - \xi^2 \rho_B. \tag{21.66}$$

Con un cambio apropiado de variables esta ecuación se transforma en la ecuación (11.2), por lo que, usando los resultados del capítulo 11, puede mostrarse que la solución fundamental (que tiene la propiedad de reducirse a una función delta $\delta(\xi - \xi')$ para $\theta = 0$) es (véase el problema 21.14):

$$\rho_B(\xi, \xi'; \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_0^2 \operatorname{senh} 2\theta}} \exp\left(-\frac{(\xi^2 + \xi'^2)\cosh 2\theta - 2\xi\xi'}{2\operatorname{senh} 2\theta}\right). \tag{21.67}$$

La densidad de partículas alrededor del punto x está dada por el elemento diagonal $\rho(x, x;\, \theta)$ y es la gaussiana

$$\rho_B(\xi, \xi; \theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha_0^2 \operatorname{senh} 2\theta}} e^{-\xi^2 \operatorname{tgh}\theta}. \tag{21.68}$$

Vemos que la distribución de equilibrio de osciladores armónicos es gaussiana alrededor del origen con anchura dependiente de la temperatura. La función de partición es

$$Z = \int \rho_B(x, x; \beta)\, dx = \frac{1}{2\operatorname{senh}\theta}. \tag{21.69}$$

Conocida la función de partición, podemos determinar el resto de las propiedades termodinámicas del sistema; por ejemplo, la energía media es

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{2}\hbar\omega \operatorname{coth} \frac{\hbar\omega}{2kT}, \tag{21.70}$$

y expresada en términos de funciones exponenciales se escribe como

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}\right),$$

resultado que coincide con el anterior, ecuación (21.60a), como debíamos esperar, tratándose de bosones. La energía libre de Helmholtz es (véase la ecuación (21.53)):

$$F = kT \ln\left(e^{\hbar\omega/2kT} - e^{-\hbar\omega/2kT}\right) = \tfrac{1}{2}\hbar\omega + kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right), \tag{21.71}$$

etc. Estos resultados justifican y precisan la derivación einsteiniana del calor específico de los sólidos hecha en el capítulo 1 (véase la ecuación (1.18)).

De hecho, no es necesario resolver la ecuación de Bloch para determinar la matriz de densidad, pues podemos emplear directamente las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico. Este procedimiento alternativo es análogo al que se utilizaría para construir el propagador de Feynman para el oscilador armónico a partir de las eigenfunciones de $\hat{H}$ empleando la fórmula (5.22):

$$K(x, t|x', t') = \sum_n e^{-i\omega_n(t-t')} \varphi_n(x) \varphi_n^*(x'). \tag{21.72}$$

En el caso presente debemos introducir en la ecuación (21.25) las eigenfunciones del hamiltoniano del oscilador; con ello $\hat{\rho}$ resulta diagonal, con eigenvalores determinados por la ecuación (21.47) como el factor de Boltzmann. Queda

$$\rho(x, x'; \beta) = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \varphi_n(x) \varphi_n^*(x'). \tag{21.73}$$

Es posible mostrar que esta ecuación es equivalente a la ecuación (21.67) (*cf.* el problema 21.13). La densidad de partículas puede escribirse ahora en la forma alternativa

$$\rho(x; \beta) = \rho(x, x; \beta) = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \rho_n(x), \tag{21.74a}$$

resultado que exhibe la distribución como una superposición de densidades a la que el estado $|n\rangle$ contribuye con densidad $\rho_n = |\psi_n|^2$ y peso $e^{-\beta E_n}/Z$. Por ejemplo, a muy bajas temperaturas ($\beta \to \infty$), todo estado con $n \neq 0$ adquiere peso nulo, y (21.74*a*) se reduce a

$$\rho(x; T = 0) = \rho_0(x), \tag{21.74b}$$

es decir, todos los osciladores del ensemble se encuentran en su estado base a $T = 0$, propiedad característica de los bosones, como hemos visto.

*21.5. Polarización de los electrones

Cuando la matriz de densidad involucra un número pequeño de parámetros, es posible, e incluso conveniente, expresarla en términos de resultados directamente accesibles al experimento, relevantes a la situación dada. De paso, es oportuno señalar que esta circunstancia alimenta con frecuencia un punto de vista operacional para la introducción de la matriz de densidad, que cubre y sesga la literatura sobre el tema. El ejemplo por tratar aquí es de considerable interés físico, pues versa sobre la construcción de una matriz de densidad para describir estados de polarización de partículas con espín $1/2$. Está claro, sin embargo, que el procedimiento es aplicable a cualquier problema que se describa en un espacio de Hilbert de dos dimensiones.

El operador de espín está dado, como sabemos, por las matrices de Pauli:

$$\hat{\mathbf{S}} = \tfrac{1}{2}\hbar\hat{\boldsymbol{\sigma}}. \tag{21.75}$$

Si consideramos un ensemble general de electrones, éste será una superposición de los diferentes estados posibles de polarización; el valor esperado del espín será entonces

$$\langle\hat{\mathbf{S}}\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\langle\hat{\boldsymbol{\sigma}}\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\mathbf{P}. \tag{21.76}$$

La última igualdad define el vector $\mathbf{P}$ de polarización:

$$\mathbf{P} \equiv \langle\hat{\boldsymbol{\sigma}}\rangle. \tag{21.77}$$

Podemos expresar el vector de polarización como el promedio sobre la matriz de densidad del correspondiente estado de polarización:

$$\mathbf{P} = \langle\hat{\boldsymbol{\sigma}}\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{\boldsymbol{\sigma}}. \tag{21.78}$$

Nuestro propósito es construir la matriz de densidad que entra en esta fórmula. Para ello tomamos en cuenta que las tres matrices de Pauli más la matriz identidad 2×2 forman una base completa para la representación de los operadores que actúan en un espacio bidimensional (véase el problema 12.17); luego la matriz $\hat{\rho}$, que es de dimensión 2×2, puede escribirse en la forma

$$\hat{\rho} = a_0\mathbb{I} + a_1\hat{\sigma}_1 + a_2\hat{\sigma}_2 + a_3\hat{\sigma}_3. \tag{21.79a}$$

Al tomar la traza de esta expresión (y recordando que $\operatorname{tr}\hat{\sigma}_i = 0$) obtenemos

$$\operatorname{tr}\hat{\rho} = 1 = a_0 \operatorname{tr}\mathbb{I} = 2a_0,$$

lo que da

$$a_0 = \tfrac{1}{2}. \tag{21.80}$$

Al tomar ahora la componente i de (21.78) e introducir la expresión explícita (21.79), se obtiene

$$P_i = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{\sigma}_i = \operatorname{tr}\Big[a_0\hat{\sigma}_i + \sum\nolimits_k a_k\hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_i\Big] = \sum_k a_k \operatorname{tr}\hat{\sigma}_k\hat{\sigma}_i = 2a_i;$$

el último resultado se sigue del hecho de que si i y k son diferentes, el producto $\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_k$ es otra matriz de Pauli, cuya traza es cero; por lo tanto, el único término que contribuye es $i = k$, con $\hat{\sigma}_i^2 = \mathbb{I}$. Queda entonces

$$a_i = \tfrac{1}{2}P_i. \tag{21.81}$$

Al reunir resultados, obtenemos

$$\hat{\rho} = \tfrac{1}{2}(\mathbb{I} + \mathbf{P}\cdot\hat{\sigma}), \tag{21.82}$$

o bien en forma matricial explícita:

$$\hat{\rho} = \tfrac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+P_3 & P_1 - iP_2 \\ P_1 + iP_2 & 1 - P_3 \end{pmatrix}. \tag{21.83}$$

Vemos que el conocimiento de las tres componentes P_i del vector de polarización es suficiente para determinar completamente la matriz de densidad. Esto significa que los resultados de tres mediciones (de tres experimentos) independientes son suficientes para determinar la matriz de densidad en este caso. La generalización pragmática de este punto de vista está en la base de la interpretación operacional de la matriz de densidad referida líneas arriba.

Es instructivo comparar los resultados presentes con los obtenidos con anterioridad. Consideremos primero el caso de un estado puro $|\psi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$; la matriz de densidad deberá tener tanto la forma dada por la ecuación (21.42) como la dada por la ecuación (21.83). Al igualar obtenemos

$$\begin{pmatrix} a^*a & ab^* \\ a^*b & b^*b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1+P_3) & \frac{1}{2}(P_1 - iP_2) \\ \frac{1}{2}(P_1 + iP_2) & \frac{1}{2}(1-P_3) \end{pmatrix},$$

cuya solución es, tomando en cuenta que $\operatorname{tr}\rho = 1$,

$$P_1 = ab^* + a^*b, \quad P_2 = i(ab^* - a^*b), \quad P_3 = 2a^*a - 1.$$

Invirtiendo, se obtiene

$$a = \sqrt{\tfrac{1}{2}\,(1+P_3)}e^{i\alpha}, \quad b = \sqrt{\tfrac{1}{2}\,(1-P_3)}e^{i\beta}, \quad \mathrm{tg}(\beta-\alpha) = P_2/P_1.$$

De aquí y de $|a|^2 + |b|^2 = 1$ se sigue que

$$\mathbf{P}^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = 4|a|^2|b|^2 + (|a|^2 - |b|^2)^2 = 1.$$

El resultado $\mathbf{P}^2 = 1$ muestra que *todo estado puro de espín* $1/2$ *está totalmente polarizado en alguna dirección,* determinada por el valor relativo de a y b. En los ejemplos vistos anteriormente $a = 1$, $b = 0$, $P_3 = 1$ y la polarización es hacia arriba; para $a = b = 1/\sqrt{2}$, $P_1 = 1$, $P_2 = P_3 = 0$ y hay polarización total sobre el eje x, etc.

Consideremos ahora la mezcla que corresponde a la matriz de densidad de la ecuación (21.46); si igualamos con la expresión (21.83) como antes y resolvemos, queda

$$P_1 = P_2 = 0; \quad P_3 = 2p - 1.$$

Estos resultados muestran que en este caso todos los espines están orientados sobre el eje Oz, con polarización *parcial* sobre este último eje, pues para $p \neq 0,\ 1$, $|P_3| \neq 1$. En particular, para $p = 1/2$ queda $P_3 = 0$, lo que meramente significa que ambos estados, $|+\rangle$ y $|-\rangle$, son igualmente probables.

Una forma alternativa y directa de escribir la ecuación (21.79a) es

$$\hat{\rho} = \rho_{11}\,|1\rangle\,\langle 1| + \rho_{22}\,|2\rangle\,\langle 2| + \rho_{12}\,|1\rangle\,\langle 2| + \rho_{21}\,|2\rangle\,\langle 1|\,. \tag{21.79b}$$

En el problema ilustrativo 21.8 se establecen las relaciones entre las componentes ρ_{ij} de esta matriz y las componentes P_k del vector de polarización.

El valor medio del espín en una dirección arbitraria especificada por el vector unitario $\hat{\mathbf{n}}$ es

$$S_{\hat{\mathbf{n}}} \equiv \langle \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\,\mathrm{tr} \sum_i n_i \hat{\sigma}_i \tfrac{1}{2} \left(1 + \sum P_k \hat{\sigma}_k\right) = \tfrac{1}{4}\hbar \sum_{i,k} n_i P_k\,\mathrm{tr}\,\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_k = \tfrac{1}{2}\hbar \sum_i n_i P_i,$$

es decir

$$S_{\hat{\mathbf{n}}} = \tfrac{1}{2}\hbar\ \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P},$$

resultado que no es sino la proyección sobre la dirección $\hat{\mathbf{n}}$ de la ecuación (21.76). Mucho más interesante resulta escribir las expresiones anteriores en la siguiente forma,

$$S_{\mathbf{n}} = \tfrac{1}{2}\hbar\,\mathrm{tr}(\hat{\rho}\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\sigma}) = \tfrac{1}{2}\hbar\,\mathrm{tr}\left[\tfrac{1}{2}\hat{\rho}(\mathbb{I} + \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}}) - \tfrac{1}{2}\hat{\rho}(\mathbb{I} - \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})\right];$$

en la última expresión hemos sumado y restado el término $\hat{\rho}/2$ dentro del paréntesis y reagrupado. Si introducimos los operadores de proyección

$$\hat{\Lambda}_n^{\pm} = \tfrac{1}{2}\,(\mathbb{I} \pm \hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\sigma}) \tag{21.84}$$

(véase el problema 21.7), la expresión anterior se convierte en

$$S_n = \tfrac{1}{2}\hbar\,\mathrm{tr}(\hat{\Lambda}_n^{+}\hat{\rho}) - \tfrac{1}{2}\hbar\,\mathrm{tr}(\hat{\Lambda}_n^{-}\hat{\rho}). \tag{21.85}$$

Los operadores de proyección $\hat{\Lambda}_n^{\pm}$, al actuar sobre un estado arbitrario $|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$ de espín $1/2$, anulan toda contribución que no esté en la dirección $\hat{\mathbf{n}}$

con proyección + o −, respectivamente. Por ejemplo, si tomamos $\hat{\mathbf{n}}$ en la dirección del eje Oz resulta

$$\hat{\Lambda}_3^+ |\chi\rangle = \tfrac{1}{2}(1+\hat{\sigma}_3)(a|+\rangle+b|-\rangle) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} a + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} b \right] = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} a = a|+\rangle,$$

y $\hat{\Lambda}_3^+$ ha proyectado el vector $|\chi\rangle$ en la dirección positiva del eje Oz. El primer sumando del lado derecho de la ecuación (21.85) da el número relativo de electrones que tienen su espín en la dirección $\hat{\mathbf{n}}$, mientras que el segundo término del mismo lado se refiere a los electrones con el espín en la dirección $-\hat{\mathbf{n}}$; luego podemos escribir

$$S_{\hat{\mathbf{n}}} = \tfrac{1}{2}\hbar\,[N_+(\hat{\mathbf{n}}) - N_-(\hat{\mathbf{n}})] = \tfrac{1}{2}\hbar\,[2N_+(\hat{\mathbf{n}}) - 1]\,; \tag{21.86}$$

la última igualdad resulta de la normalización, $N_+ + N_- = 1$. Para un estado puro descrito por $|\chi\rangle = a|+\rangle + b|-\rangle$, esta expresión se reduce a

$$S_{\hat{\mathbf{n}}} = \frac{1}{2}\hbar \frac{|a(\hat{\mathbf{n}})|^2 - |b(\hat{\mathbf{n}})|^2}{|a(\hat{\mathbf{n}})|^2 + |b(\hat{\mathbf{n}})|^2} = \frac{1}{2}\hbar P_{\mathbf{n}} \tag{21.87a}$$

(no se ha exigido que $|\chi\rangle$ se encuentre normalizado). De aquí se obtiene la siguiente expresión para la polarización en la dirección $\hat{\mathbf{n}}$:

$$P_{\hat{\mathbf{n}}} = \frac{|a(\hat{\mathbf{n}})|^2 - |b(\hat{\mathbf{n}})|^2}{|a(\hat{\mathbf{n}})|^2 + |b(\hat{\mathbf{n}})|^2}. \tag{21.87b}$$

Esta expresión se usa frecuentemente como *definición* del estado de polarización de electrones en una dirección $\hat{\mathbf{n}}$ arbitraria.

*21.5.1. *Digresión: Representación unitaria de vectores tridimensionales.*

Es conveniente hacer una digresión aquí para aprovechar la oportunidad de releer la ecuación (21.82), $\hat{\rho} = (\mathbb{I} + \mathbf{P}\cdot\hat{\sigma})/2$, desde una perspectiva más general. Visto en perspectiva, este resultado muestra cómo podemos representar un vector tridimensional (aquí $\mathbf{P}$) mediante una matriz unitaria 2×2 hermitiana, de traza 1 (aquí ρ). Está claro que esta matriz describe en general un sistema que posee sólo dos estados (como un átomo de dos niveles, por ejemplo). A esta forma suele llamársele *representación de Bloch* del estado y a $\mathbf{P}$ se le conoce entonces como *vector de Bloch* (véase el problema ilustrativo 21.8).

Una representación de este tipo está íntimamente vinculada con la noción de cuaterniones, introducida por Hamilton (el mismo matemático irlandés de las ecuaciones de Hamilton) como generalización 4-dimensional de la unidad imaginaria, y posteriormente recuperada por la física con la introducción de las matrices de Pauli. El lector pudo haberse familiarizado con esta idea al estudiar la representación de las matrices ortogonales 3×3 (elementos del grupo O(3)) que describen rotaciones de 3-vectores, mediante matrices unitarias de dimensión 2×2 (elementos del grupo especial unitario SU(2), donde la S —de especial, en inglés—) indica que se trata de matrices con determinante igual a 1.[16]

[16] Véase por ejemplo, Goldstein, sección 4.5.

De la ecuación (21.82) inferimos que si $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ es un 3-vector, podemos construir una representación V de él como matriz unitaria 2×2, hermitiana y de traza 0, escribiendo:[17]

$$V = \mathbf{v}\cdot\hat{\sigma} = \begin{pmatrix} v_3 & v_1 - iv_2 \\ v_1 + iv_2 & -v_3 \end{pmatrix} \equiv \hat{A}\mathbf{v}. \tag{21.88a}$$

Ahora podemos describir la rotación del vector ya sea en términos de 3-vectores y matrices R_U de O(3), sea como matrices unitarias 2×2 hermitianas de traza cero, y transformaciones unitarias U de SU(2). Está claro que la correspondencia buscada es

$$\mathbf{v}' = R_U\mathbf{v} \quad \Rightarrow \quad V' = UVU^\dagger = \hat{A}\mathbf{v}' = \mathbf{v}'\cdot\hat{\sigma} = R_U\mathbf{v}\cdot\hat{\sigma}, \tag{21.88b}$$

en donde la matriz U puede escribirse en la forma

$$U = a_0\mathbb{I} + i\mathbf{a}\cdot\hat{\sigma}, \qquad a_0^2 + |\mathbf{a}|^2 = 1. \tag{21.88c}$$

Al combinar estas expresiones queda

$$\begin{aligned} V' = UVU^\dagger &= (a_0\mathbb{I} + i\mathbf{a}\cdot\hat{\sigma})\,(\mathbf{v}\cdot\hat{\sigma})\,(a_0\mathbb{I} - i\mathbf{a}\cdot\hat{\sigma}) \\ &= \left[a_0^2\mathbf{v} + (\mathbf{a}\cdot\mathbf{v})\,\mathbf{a} + 2a_0\,(\mathbf{v}\times\mathbf{a}) + (\mathbf{v}\times\mathbf{a})\times\mathbf{a}\right]\cdot\hat{\sigma} = \mathbf{v}'\cdot\hat{\sigma}, \end{aligned}$$

de donde se sigue que

$$\mathbf{v}' = a_0^2\mathbf{v} + \mathbf{a}(\mathbf{v}\cdot\mathbf{a}) + 2a_0\,(\mathbf{v}\times\mathbf{a}) + (\mathbf{v}\times\mathbf{a})\times\mathbf{a} = R_U\mathbf{v}, \tag{21.88d}$$

relación que expresa a la matriz R_U en términos de los *parámetros de Cayley-Klein* de la matriz U. Una forma más conveniente de esta relación se obtiene caracterizando la rotación que conduce del 3-vector $\mathbf{v}$ al vector $\mathbf{v}'$ mediante un eje y un ángulo de rotación, que denotaremos con $\hat{\mathbf{n}}$ y θ, respectivamente. Con tal notación se cumple que

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v}\cos\theta + \mathbf{v}\times\hat{\mathbf{n}}\,\mathrm{sen}\,\theta.$$

Al sustituir esta expresión en (21.88d) e invertir resulta (observe la aparición de la mitad del ángulo):

$$a_0 = \cos\frac{\theta}{2}, \qquad \mathbf{a} = \hat{\mathbf{n}}\,\mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2},$$

o bien,

$$U = a_0\mathbb{I} + i\mathbf{a}\cdot\hat{\sigma} = \mathbb{I}\cos\frac{\theta}{2} + i\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}\,\mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2} = e^{i\frac{1}{2}\theta\mathbf{n}\cdot\hat{\sigma}}. \tag{21.88e}$$

Se sigue de inmediato que

$$\cos\theta = 2a_0^2 - 1 = a_0^2 - |\mathbf{a}|^2\,; \qquad \hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|}, \quad \text{con } |\mathbf{a}| = \mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2}.$$

La ecuación (21.88e) reproduce el operador de rotaciones para espinores obtenido con anterioridad, ecuación (15.11) (la diferencia en el signo del exponente resulta de simples diferencias en las definiciones).

[17] En la sección 15.2 se empleó la representación de Bloch del momento haciendo la sustitución $\hat{\mathbf{p}} \to \hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}$ para pasar de la ecuación de Schrödinger a la de Pauli (véase la ecuación (15.24)).

*21.6. Movimiento de un dipolo magnético

Vamos a aplicar los resultados anteriores al estudio del movimiento de un dipolo magnético en un campo magnético uniforme. Este problema puede resolverse sin recurrir al formalismo de la matriz de densidad, pero como su empleo lo simplifica considerablemente, el ejercicio ilustra bien otras posibilidades que el uso oportuno de la teoría de la matriz de densidad puede brindar.[18] Para simplificar la notación llamaremos aquí g a la relación giromagnética, por lo que el momento magnético del electrón lo escribimos como:[19]

$$\hat{\mu} = -\tfrac{1}{2} g\hbar\hat{\sigma}, \tag{21.89a}$$

y su valor esperado $\mathbf{m}$ queda

$$\mathbf{m} \equiv \langle\hat{\mu}\rangle = -\tfrac{1}{2} g\hbar\langle\hat{\sigma}\rangle = -\tfrac{1}{2} g\hbar\mathbf{P}. \tag{21.89b}$$

Si $\hat{H}_0$ es la parte de $\hat{H}$ no dependiente del espín, el hamiltoniano que incluye el acoplamiento de este momento magnético a un campo magnético uniforme, que puede depender del tiempo, es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}\cdot\mathbf{B}(t) = \hat{H}_0 + \tfrac{1}{2} g\hbar\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B}(t). \tag{21.90}$$

La ecuación de movimiento del dipolo se sigue de la ecuación (21.34a). Al tomar en cuenta que $\hat{H}_0$ y $\hat{\rho}$ conmutan, se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H},\hat{\rho}] = \tfrac{1}{2} g\hbar[\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B},\hat{\rho}]. \tag{21.91}$$

Como, por otra parte, la matriz de densidad está dada por la ecuación (21.82):

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = \tfrac{1}{2} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\mathbb{I}+\mathbf{P}\cdot\hat{\sigma}) = \tfrac{1}{2} i\hbar\hat{\sigma}\cdot\frac{d\mathbf{P}}{dt},$$

al sustituir en la ecuación (21.91) queda

$$\hat{\sigma}\cdot\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\tfrac{1}{2} ig[\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{B}},\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}]. \tag{21.92}$$

La regla de conmutación de las matrices de Pauli

$$[\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_j] = 2i\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

nos permite calcular el conmutador de la ecuación (21.92); se obtiene

$$[\hat{\sigma}\cdot\mathbf{B},\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}] = \sum_{i,j} B_i P_j(\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j - \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i) = 2i\sum_{i,j,k} B_i P_j\epsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k = 2i\mathbf{B}\times\mathbf{P}\cdot\hat{\sigma}.$$

[18] La solución de este problema por métodos directos puede encontrarse, por ejemplo, en *Concepts in Quantum Mechanics,* F. A. Kaempffer (Academic Press, 1965), sección 7.

[19] Lo que aquí se denota como g en la ecuación (15.7) se escribió como $ge_0/2mc$, es decir, la relación giromagnética incluyendo el factor 2 característico del espín del electrón.

Al sustituir se llega a

$$\hat{\sigma} \cdot \frac{d\mathbf{P}}{dt} = g\mathbf{B} \times \mathbf{P} \cdot \hat{\sigma}. \tag{21.93}$$

Al multiplicar ambos lados de esta ecuación por $-g\hbar/2$, se puede reescribir en la forma de una ecuación de movimiento para $\mathbf{m}$

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} \cdot \hat{\sigma} = g\mathbf{B} \times \mathbf{m} \cdot \hat{\sigma}. \tag{21.94}$$

Para despejar de este resultado a $d\mathbf{m}/dt$ multiplicamos por $\hat{\sigma}_i$ y tomamos la traza, para obtener, por un lado,

$$\operatorname{tr}\left(\frac{d\mathbf{m}}{dt} \cdot \hat{\sigma}\hat{\sigma}_i\right) = \sum_k \frac{dm_k}{dt} \operatorname{tr} \hat{\sigma}_k \hat{\sigma}_i = 2\frac{dm_i}{dt}$$

y, por otro,

$$\operatorname{tr}(\mathbf{B} \times \mathbf{m} \cdot \hat{\sigma}\hat{\sigma}_i) = \sum_{j,k,l} \epsilon_{jkl} B_j m_k \operatorname{tr} \hat{\sigma}_l \hat{\sigma}_i = 2\sum_{j,k} \epsilon_{jki} B_j m_k = 2(\mathbf{B} \times \mathbf{m})_i.$$

Al sustituir en la ecuación de movimiento y dividimos entre dos, queda

$$\frac{dm_i}{dt} = g(\mathbf{B} \times \mathbf{m})_i,$$

o bien, en notación vectorial,

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -g\mathbf{m} \times \mathbf{B}. \tag{21.95}$$

Vemos que el valor esperado de un momento dipolar magnético se mueve siguiendo leyes formalmente iguales a las clásicas que describen la rotación de un trompo rígido. Este resultado puede considerarse como el teorema de Ehrenfest para el movimiento de dipolos magnéticos.

Es posible obtener algunas conclusiones inmediatas de la ecuación (21.95). Por ejemplo, con su ayuda vemos que

$$\frac{d\mathbf{m}^2}{dt} = 2\mathbf{m} \cdot \frac{d\mathbf{m}}{dt} = -2g\mathbf{m} \cdot (\mathbf{m} \times \mathbf{B}) = 0;$$

en consecuencia, el vector $\mathbf{m}$ mantiene constante su magnitud. Cuando $\mathbf{B}$ es constante en el tiempo el vector $\mathbf{m}$ precede a su alrededor con frecuencia angular $\Omega_C = gB = 2\Omega_L$, donde $\Omega_L = e_0 B/2mc$ es la frecuencia de Larmor y Ω_C la frecuencia de ciclotrón (el factor extra 2 es propio del espín del electrón (véase ecuación (1) del problema ilustrativo 17.6) y no aparece para el momento angular orbital, ecuación (13.86)). Si agregáramos ahora un campo magnético débil que oscilara con esta misma frecuencia, se alteraría el movimiento de precesión y sistema y campo intercambiarían energía de manera periódica. Ésta es la propiedad en que se basa de los fenómenos de *resonancia magnética* con electrones o núcleos con espín diferente de cero (véase el problema ilustrativo 17.6).

Problemas ilustrativos

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.1. *Considere un modo de frecuencia ω del campo electromagnético en equilibrio con materia a temperatura T. Al utilizar la descripción cuántica estudiada en la sección 21.4, determine: a) la probabilidad $P_n(\bar{n})$ con que el eigenestado n contribuye al estado de equilibrio; b) la dispersión del número de fotones en los modos ω.*

Solución. En términos de los estados propios del hamiltoniano $|n\rangle$, la matriz de densidad del campo en equilibrio es diagonal, con la probabilidad del estado n dada por su peso en el ensemble de equilibrio, es decir,

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta\hbar\omega n}(1 - e^{-\beta\hbar\omega}),$$

en donde $Z = e^{-\beta E_0}/(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$ (se ha tomado en cuenta la energía del punto cero). Como el número medio de fotones está dado por la ecuación (21.59), $\bar{n} = 1/\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)$, se tiene que $e^{\beta\hbar\omega} = 1+(1/\bar{n})$ y $e^{-\beta\hbar\omega} = \bar{n}/(\bar{n}+1)$, es decir, $1-e^{-\beta\hbar\omega} = 1/(\bar{n}+1)$, y la probabilidad P_n resulta

$$P_n = \frac{1}{\bar{n}+1}\left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1}\right)^n. \tag{1}$$

Este resultado se conoce como *distribución de Bose* y se aplica a todos los sistemas constituidos por bosones. Una distribución de la forma $P_n = Ng^n$ (aquí $g = \bar{n}/(\bar{n}+1) = e^{-\beta\hbar\omega}$) es una *distribución geométrica*.[20] Como $P_0 = N = 1/(\bar{n}+1)$, podemos escribir $P_n = P_0\,(\bar{n}/(\bar{n}+1))^n = P_0 g^n$. Nótese que en el caso presente $P_0 = 1 - g$, $P_n = P_0\,(1 - P_0)^n$.

La dispersión de n puede obtenerse como sigue:[21]

$$\begin{aligned}
\langle n^2\rangle &= \sum n^2 P_n = P_0 \sum \left[n\,(n-1) + n\right] g^n \\
&= P_0 g^2 \sum n\,(n-1)\, g^{n-2} + \bar{n} \\
&= P_0 g^2 \frac{d^2}{dg^2} \sum_{n=0} g^n + \bar{n} = P_0 g^2 \frac{d^2}{dg^2}\frac{1}{1-g} + \bar{n} \\
&= P_0 \frac{2g^2}{(1-g)^3} + \bar{n} = \frac{2g^2}{(1-g)^2} + \bar{n},
\end{aligned}$$

[20] Resulta ilustrativo comparar este resultado para $P_n \sim g^n$ $(g < 1)$ con la ecuación $(11.72b)$ que da la probabilidad del estado con n fotones $P_n \sim 1/n!$ para radiación coherente. Vemos que ambas distribuciones (la de Bose y la de Poisson) conducen a predicciones enteramente diferentes. En particular, mientras que el valor más probable de n para la radiación coherente (de láser, por ejemplo) es $\langle n\rangle$, para radiación térmica (de cuerpo negro, por ejemplo, adecuadamente filtrada) es cero y decrece monótonamente con n.

[21] Como $P_1 = P_0 g$ también puede escribirse $P_n = P_0(P_1/P_0)^n$, $P_{n+s} = P_n(P_1/P_0)^s$. Esta propiedad (o un caso particular de ella) puede tomarse como la definición de una distribución geométrica.

En particular, la probabilidad de que los modos ω contengan n o más fotones es

$$f(n) = \sum_{r=n}^{\infty} P_r = \sum_{s=0}^{\infty} P_{n+s} = P_n \sum_{s=0}^{\infty} (1/\xi)^s = P_n \frac{\xi}{\xi - 1} = \frac{P_0}{P_0 - P_1} P_n,$$

en donde se puso $\xi = P_0/P_1 > 1$.

es decir,

$$\langle n^2 \rangle = \sum n^2 P_n = 2\bar{n}^2 + \bar{n} = \bar{n}\,(2\bar{n}+1)\,.$$

Por lo tanto, la dispersión del número n de fotones de frecuencia ω es

$$\sigma_n^2 = \langle n^2 \rangle - \bar{n}^2 = \bar{n}^2 + \bar{n}. \tag{2}$$

Con $\overline{E} = \hbar\omega\bar{n}$ (omitiendo la energía del punto cero) las fluctuaciones de la energía ocasionadas por la dispersión del número de fotones están dadas por $\sigma_E^2 = \hbar^2\omega^2\sigma_n^2$ y de (2) obtenemos

$$\sigma_E^2 = \overline{E}^2 + \hbar\omega\overline{E}. \tag{3}$$

Una forma alternativa de este resultado, y que tuvo un papel muy importante en los inicios de la teoría cuántica en manos de Einstein, se obtiene al reexpresarla en términos de la densidad espectral de equilibrio empleando la fórmula de Planck (1.4), $\overline{E} = (\pi^2c^3/\omega^2)\rho(\omega)$; se obtiene ($\rho(\omega)$ va aquí sin término de punto cero):

$$\sigma_E^2 = \left(\pi^2c^3\frac{\rho(\omega)}{\omega^2}\right)^2 + \pi^2c^3\hbar\frac{\rho(\omega)}{\omega}. \tag{4}$$

A partir de (3) vemos que a las fluctuaciones de la energía de equilibrio contribuye un término lineal y otro cuadrático en $\bar{n} \sim \overline{E}/\omega \sim \rho(\omega)/\omega^3$. Cuando la temperatura es muy alta y podemos escribir $T \to \infty$ (o $\beta \to 0$), se pasa al caso clásico; en estas condiciones $\overline{E}$ y $\rho(\omega)$ son grandes y el término cuadrático domina sobre el lineal, por lo que en el límite clásico queda (con $\rho = (\omega^2/\pi^2c^3)\,k_BT$ aquí, que es la distribución de Rayleigh-Jeans):

$$\sigma_E^2 = \pi^4c^6\frac{\rho^2(\omega)}{\omega^4} = \overline{E}^2 = \hbar^2\omega^2\bar{n}^2 = k_B^2T^2. \tag{5}$$

Esto permite identificar el término cuadrático como la predicción clásica para las fluctuaciones de la energía del campo de Maxwell. Para un campo de radiación en equilibrio a cada frecuencia corresponde un número infinito de modos que se propagan en todas las posibles direcciones, con sus fases relativas distribuidas al azar, lo que produce intensas fluctuaciones de la energía del campo como consecuencia de la interferencia aleatoria entre estos modos, descritas por la ecuación (5).

En el límite de bajas temperaturas $\rho(\omega) \to 0$ el término lineal se convierte en el dominante, lo que da

$$\sigma_E^2 = \pi^2c^3\hbar\frac{\rho(\omega)}{\omega} = \hbar\omega\overline{E} = \hbar^2\omega^2\bar{n}, \tag{6a}$$

o bien,

$$\sigma_n^2 = \bar{n}. \tag{6b}$$

La interpretación que Einstein hizo de este resultado en 1905 es la siguiente. Considérese un gas compuesto por moléculas que se mueven independientemente, con energía fija $\mathcal{E}$; supongamos que el número de estas moléculas en un volumen unidad sigue una distribución de Poisson (lo que es consistente con la hipótesis de independencia). Las fluctuaciones de este número están dadas entonces por $\sigma_n^2 = \bar{n}$,

y su contribución a las fluctuaciones de la energía es $\sigma_E^2 = \mathcal{E}^2\bar{n}$.[22] Si tomamos ahora $\mathcal{E} = \hbar\omega$, se obtiene $\sigma_E^2 = \hbar^2\omega^2\bar{n}$, que es precisamente la ecuación $(6a)$. Esta interpretación condujo a Einstein a proponer que el término lineal refleja una estructura "granular" del campo de radiación, es decir, que a muy bajas intensidades debe considerársele como constituido por cuantos de radiación independientes, los actuales fotones.

De la ecuación (3) se sigue que las fluctuaciones relativas de la energía son

$$\left(\frac{\sigma_E}{\overline{E}}\right)^2 = 1 + \frac{\hbar\omega}{\overline{E}}. \tag{7}$$

El segundo término, que representa la contribución "corpuscular" y es típicamente poissoniano como acabamos de ver, se hace despreciable a altas temperaturas; en cambio, la contribución ondulatoria representada por el término igual a 1, es independiente de la temperatura y la frecuencia, lo que significa que el efecto de la interferencia entre los modos del campo es igualmente significativo en todos los casos.

En la literatura se ha sugerido otra interpretación del término lineal en la ecuación (3), que se obtiene al notar que esta ecuación puede reescribirse en la forma

$$\sigma_E^2 = \overline{E}^2 + 2E_0\overline{E}, \tag{8}$$

donde se ha hecho la identificación $E_0 = \hbar\omega/2$, con E_0 la energía del punto cero. Este resultado indica que interpretar el término lineal de las fluctuaciones de la energía del campo electromagnético como debido a las interferencias *adicionales* del campo térmico con los modos del campo de punto cero, cuya densidad es $\rho_0 = (\omega^2/\pi^2c^3)\,E_0 = \hbar\omega^3/2\pi^2c^3$. Este punto de vista se estudia con mayor detalle en el capítulo 23.

Problema ilustrativo 21.2. *Definimos un "tiempo de estacionaridad" T_s mediante la relación*

$$\frac{1}{T_s^2} = \langle(\Delta\hat{\rho})^2\rangle, \tag{1}$$

en donde $\hat{\rho}$ es la matriz de densidad. Analice la validez de esta definición y demuestre que para todo sistema cuántico se cumple que

$$T_s^2\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \hbar^2. \tag{2}$$

¿Cuándo se cumple la igualdad?[23]

Solución. Aunque para un sistema no estacionario, $\hat{\rho} \neq 0$, el valor medio $\langle\hat{\rho}\rangle$ es siempre igual a cero (véase el problema 21.19). Esto sugiere adoptar como medida del grado de estacionaridad la dispersión de $\hat{\rho}$, como se ha hecho en la ecuación (1). Puesto que T_s está dada directamente por la matriz de densidad, más que referirse

[22] Una distribución de Poisson tiene la forma $P(n) = e^{-a}a^n/n!$ y el valor medio de n y su dispersión valen $\bar{n} = a, \sigma_n^2 = a = \bar{n}$, respectivamente. Las fluctuaciones relativas del número n están dadas por $(\sigma_n/\bar{n})^2 = 1/\bar{n}$, y se hacen rápidamente despreciables conforme $\bar{n}$ crece.

[23] J. H. Eberly y L. P. S. Singh, *Phys. Rev.* **D7** (1973) 359. Véase también C. H. Blanchard, *Am. J. Phys.* **50** (1987) 642. Un cálculo detallado equivalente aparece en el problemario de Galindo y Pascual (problema 2.27).

a una variable dinámica en particular, este tiempo de estacionaridad caracteriza globalmente al sistema. Nótese la diferencia con tiempos del tipo de τ_A, ecuación (9.30), que, aunque también satisfacen desigualdades de Heisenberg (compárese la ecuación (9.31) con la (2) arriba), se refieren a la evolución de una variable dinámica específica $\hat{A}$. Estas consideraciones justifican la definición.

Al tomar en cuenta que $\langle\hat{\dot{\rho}}\rangle = 0$, y dar a $\hat{\rho}$ la forma $\hat{\rho} = \sum_n w_n|n\rangle\langle n|$, obtenemos

$$\langle(\Delta\hat{\dot{\rho}})^2\rangle = \langle\hat{\dot{\rho}}^2\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{\dot{\rho}}^2 = \sum_{m,n}\langle m|w_n|n\rangle\langle n|\hat{\dot{\rho}}^2|m\rangle = \sum_n w_n\langle n|\hat{\dot{\rho}}^2|n\rangle$$
$$= \sum_{n,k} w_n\langle n|\hat{\dot{\rho}}|k\rangle\langle k|\hat{\dot{\rho}}|n\rangle.$$

Si ahora empleamos la ecuación de evolución para la matriz de densidad (21.34a), observamos que

$$i\hbar\langle n|\hat{\dot{\rho}}|k\rangle = \langle n|\hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}|k\rangle = \sum_m\langle n|\hat{H}w_m|m\rangle\langle m|k\rangle - \sum_m\langle n|w_m|m\rangle\langle m|\hat{H}|k\rangle$$
$$= (w_k - w_n)H_{nk}.$$

Al sustituir, podemos escribir

$$\langle(\Delta\hat{\dot{\rho}})^2\rangle = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{n,k} w_n(w_n - w_k)^2H_{nk}H_{kn} \leq \frac{1}{\hbar^2}\sum_{n,k\neq n} w_nH_{nk}H_{kn};$$

la desigualdad se sigue inmediatamente del hecho de que $(w_n - w_k)^2 \leq 1$, ya que $0 \leq w_k \leq 1$. Por otra parte, no es difícil comprobar que se cumplen las siguientes relaciones:

$$\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle = \sum_n w_nH_{nn}^2 - \Big(\sum\nolimits_n w_nH_{nn}\Big)^2$$
$$= \sum_n w_n\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_n + \Big[\sum\nolimits_n w_n(H_{nn})^2 - \Big(\sum\nolimits_n w_nH_{nn}\Big)^2\Big]$$
$$\geq \sum_n w_n\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_n,$$

en donde $\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_n$ es la dispersión de la energía en el estado puro n. Como toda dispersión puede escribirse en la forma de una suma sobre los elementos no diagonales:

$$\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_n = \langle n|\hat{H}^2|n\rangle - \Big(\langle n|\hat{H}|n\rangle\Big)^2 = \sum_k\langle n|\hat{H}|k\rangle\langle k|\hat{H}|n\rangle - \langle n|\hat{H}|n\rangle\langle n|\hat{H}|n\rangle$$
$$= \sum_{k\neq n} H_{nk}H_{kn},$$

se cumple que

$$\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle \geq \sum_{n,k\neq n} w_n\hat{H}_{nk}\hat{H}_{kn}.$$

Al sustituir en la expresión para la dispersión de $\hat{\rho}$ y usamos la definición de T_s, obtenemos la ecuación (2). De esta derivación resulta que el signo de igualdad ocurre si y sólo si el sistema se encuentra en un estado puro.

Es posible mostrar que si la matriz de densidad describe un sistema que decae, entonces T_s coincide esencialmente con la vida media del estado excitado (véase la referencia mencionada en la nota 23, página 813).

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.3. *Establezca las desigualdades de Heisenberg entre las variables dinámicas A y B para un sistema descrito por una matriz de densidad.*

Solución. Si en la derivación de las desigualdades de Heisenberg usada en la sección 8.5 el valor esperado $\langle \hat{A} \rangle$ se interpreta como $\operatorname{tr} \hat{\rho}\hat{A}$, todos los cálculos mantienen su validez. Por lo tanto, las desigualdades (8.70) son válidas tanto para estados puros como para mezclas y podemos escribir

$$\operatorname{tr}\left(\hat{\rho}(\Delta\hat{A})^2\right) \operatorname{tr}\left(\hat{\rho}(\Delta\hat{B})^2\right) \geq \tfrac{1}{4}(\operatorname{tr}\hat{\rho}\hat{C})^2, \tag{1}$$

en donde $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.4. *Obtenga la ecuación de evolución de la matriz de densidad en la representación de coordenadas para un sistema sujeto a la acción de un campo electromagnético externo.*

Solución. Construimos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para una partícula en un campo magnético a partir de la ecuación (13.69a); se obtiene

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}(x,t)\right)^2 \psi(x) + V(x)\psi(x). \tag{1}$$

Reescribimos esta misma ecuación en otro punto x' y tomamos su compleja conjugada, para obtener

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*(x',t)}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(+i\hbar\nabla' - \frac{e}{c}\mathbf{A}(x',t)\right)^2 \psi^*(x') + V(x')\psi^*(x'); \tag{2}$$

multiplicamos (1) por $\psi^*(x')$ y (2) por $\psi(x)$ y restamos los resultados. Si el sistema se encuentra en un estado puro, podemos hacer la identificación $\rho(x,x',t) = \psi(x,t)\psi^*(x',t)$ (véase la ecuación (21.37)); se obtiene que

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial\rho(x,x')}{\partial t} = \frac{1}{2m}\Bigg[&\left(-i\hbar\nabla_x - \frac{e}{c}\mathbf{A}(x)\right)^2 \\ &- \left(i\hbar\nabla_{x'} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(x')\right)^2\Bigg]\rho(x,x') + (V(x) - V(x'))\,\rho(x,x'). \end{aligned} \tag{3}$$

Como esta ecuación es lineal en $\hat{\rho}$, vale también para una superposición de estados puros, la que, según la ecuación (21.25), es equivalente a la matriz de densidad de una mezcla; en consecuencia, la ecuación (3) es el resultado solicitado. En ausencia de campos magnéticos, esta ecuación se reduce a

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla_x^2 - \nabla_{x'}^2\right)\hat{\rho} + (V(x) - V(x'))\,\hat{\rho}, \tag{4}$$

que no es sino la ecuación general de evolución (21.34a) en la representación de coordenadas, como es fácil comprobar (véase el problema 21.20). Obsérvese que (3) se sigue de (4) aplicando el principio de acoplamiento minimal.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.5. *Escriba la ecuación de evolución de un ensemble cuántico descrito por una matriz de densidad en la descripción de interacción.*

Solución. Si V es el potencial de interacción, el hamiltoniano se escribe en la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

por lo que la matriz de densidad satisface la ecuación de Heisenberg

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] = \hat{H}_0\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}_0 + \hat{V}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{V}. \tag{1}$$

En la descripción de interacción se tiene que

$$\hat{\rho}_{\text{int}} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\hat{\rho}e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}, \qquad \hat{V}_{\text{int}} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\hat{V}e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}, \qquad \hat{H}_{0\text{int}} = \hat{H}_0.$$

Al derivar se obtiene de aquí que

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{\text{int}}}{\partial t} = i\hbar \left(\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\hat{\rho}_{\text{int}} - \hat{\rho}_{\text{int}}\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0 \right) + i\hbar e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t}e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}.$$

Al usar la ecuación (1) y simplificando se obtiene el resultado solicitado:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{\text{int}}}{\partial t} = [\hat{V}_{\text{int}}, \hat{\rho}_{\text{int}}]. \tag{2}$$

Ésta es la ecuación cuántica de Liouville en la representación de interacción; si en ella sustituimos el conmutador multiplicado por $1/i\hbar$ por un paréntesis de Poisson, obtenemos la ecuación de Liouville clásica en la descripción de interacción. Esta observación nos lleva a la idea de trasladar una buena parte del formalismo cuántico de la teoría de representaciones a la física clásica, idea de la que se hace amplio uso en la mecánica estadística contemporánea.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.6. *Si $W(A)$ es la probabilidad de una variable A, la función característica —o generadora de momentos— asociada a la densidad W es $C_A(\xi) = \int e^{i\xi A}W(A)\,dA = \langle e^{i\xi A}\rangle$. Extienda esta definición al caso de la matriz de densidad en que A es un operador y obtenga una expresión para los momentos $\langle A^n\rangle$ (nótese que A puede depender del tiempo y de otros parámetros). Obtenga una expresión para $C_A(\xi)$ en términos de la densidad de probabilidad $P(A) = \langle A|\hat{\rho}|A\rangle$ de que se dé el valor A en el estado descrito por la matriz de densidad $\hat{\rho}$.*

Solución. En el caso cuántico basta interpretar el valor esperado en términos de la matriz de densidad, lo que da

$$C_A(\xi) = \langle e^{i\xi\hat{A}}\rangle = \operatorname{tr}\hat{\rho}(A)e^{i\xi\hat{A}}. \tag{1}$$

Al derivar n veces sucesivas respecto de la variable ξ se obtiene

$$\frac{\partial^n C_A}{\partial \xi^n} = i^n\langle \hat{A}^n e^{i\xi\hat{A}}\rangle,$$

de donde se sigue la fórmula solicitada para los momentos:

$$\langle A^n\rangle = (-i)^n \left.\frac{\partial^n C_A(\xi)}{\partial \xi^n}\right|_{\xi=0}. \tag{2}$$

Para expresar $C_A(\xi)$ en términos de $P(A)$, usamos la base $|A\rangle$ (que suponemos continua) para desarrollar como sigue

$$\begin{aligned} C_A(\xi) &= \sum_i w_i \langle i|e^{i\xi\hat{A}}|i\rangle \\ &= \sum_i \int dA' \int dA'' w_i \langle i|A'\rangle\langle A'|e^{i\xi\hat{A}}|A''\rangle\langle A''|i\rangle \\ &= \sum_i w_i \int dA' \int dA'' \langle i|A'\rangle e^{i\xi A''}\delta(A'-A'')\langle A''|i\rangle \\ &= \sum_i w_i \int dA \langle i|A\rangle e^{i\xi A}\langle A|i\rangle \\ &= \int dA e^{i\xi A} \sum_i w_i |\langle i|A\rangle|^2. \end{aligned}$$

Como

$$P(A) = \langle A|\hat{\rho}|A\rangle = \sum_i w_i \langle A|i\rangle\langle i|A\rangle = \sum_i w_i |\langle i|A\rangle|^2,$$

haciendo la identificación obtenemos

$$C_A(\xi) = \int e^{i\xi A} P(A)\, dA, \tag{3}$$

que exhibe a $C_A(\xi)$ como la transformada de Fourier de la probabilidad $P(A)$, es decir, su función característica. Al invertir obtenemos la probabilidad en términos de la función característica:

$$P(A) = \frac{1}{2\pi}\int C_A(\xi) e^{-i\xi A}\, d\xi.$$

Con esto verificamos que $P(A)$ y $C_A(\xi)$ cumplen las reglas estadísticas usuales.

Problema ilustrativo 21.7. *Demuestre que es posible desarrollar la matriz de densidad en términos de estados coherentes de osciladores de frecuencia definida. Observación: este desarrollo se conoce como representación de Glauber de la matriz de densidad.*

Solución. La ecuación (6) del problema ilustrativo (11.3):

$$\frac{1}{\pi}\int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = 1,$$

en donde $|\alpha\rangle$ es un estado coherente (de oscilador armónico de frecuencia ω), nos permite desarrollar la matriz de densidad en una base de estados coherentes, en la forma

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\pi^2}\int d^2\alpha \int d^2\beta |\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{\rho}|\beta\rangle\langle\beta|. \tag{1}$$

Éste es el desarrollo solicitado. Es frecuente escribir el elemento de matriz $\rho_{\alpha\beta}$ en términos de una función $R(\alpha,\beta)$ usando la definición

$$\langle\alpha|\hat{\rho}|\beta\rangle = e^{-(1/2)(|\alpha|^2+|\beta|^2)} R(\alpha^*,\beta),$$

para obtener

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\pi^2} \int d^2\alpha \int d^2\beta e^{-(1/2)(|\alpha|^2+|\beta|^2)} R(\alpha^*, \beta) |\alpha\rangle\langle\beta|. \tag{2}$$

Ésta es la llamada *representación R de la matriz de densidad*.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 21.8. *Considere un sistema cuántico que evoluciona en un espacio de Hilbert bidimensional, como podría ser un átomo de dos niveles, un espín* $1/2$*, etc. En los capítulos anteriores estos problemas han sido tratados con dos formalismos diferentes. Por un lado, se introdujo la base* $|-\rangle, |+\rangle$ *y los operadores elementales* $\hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle\langle j|, i, j = \pm$*, a partir de los cuales se construyeron las matrices de Pauli en la sección 8.4. Por otro lado, en la sección 16.4 se introdujeron los operadores de creación y aniquilación para fermiones,* $\hat{b}^\dagger, \hat{b}$*, respectivamente, que anticonmutan y cuyos números de ocupación satisfacen el principio de exclusión, al quedar limitados a los valores 0 y 1. Establezca la relación que existe entre estas dos descripciones. Utilice la segunda descripción para representar la matriz de densidad del problema como se hace en la ecuación (21.79a) e introduzca el vector de Bloch* $\mathbf{r}$ *con componentes* $r_1 + ir_2 = 2\rho_{12}, r_3 = \rho_{22} - \rho_{11}$*, donde* $|1\rangle = |-\rangle, |2\rangle = |+\rangle$ *(*$|1\rangle$ *se toma como el estado base y* $|2\rangle$ *como el excitado). Demuestre que* $\mathbf{r}$ *coincide con el vector de polarización* $\mathbf{P}$ *definido con la ecuación (21.77). Utilice estos resultados para precisar el sentido geométrico de* $\mathbf{P} = \mathbf{r}$*. Establezca la forma más general que puede tomar un estado puro.*

Solución. Sean los vectores de la base los definidos en el enunciado, $|1\rangle = |-\rangle$, $|2\rangle = |+\rangle$. Los operadores de aniquilación (descenso) $\hat{b}$ y de creación (ascenso) $\hat{b}^\dagger$ cumplen, por definición, con las siguientes exigencias,

$$\hat{b}|2\rangle = |1\rangle, \qquad \hat{b}|1\rangle = 0; \tag{1a}$$

$$\hat{b}^\dagger|1\rangle = |2\rangle, \qquad \hat{b}^\dagger|2\rangle = 0. \tag{1b}$$

De aquí se sigue que

$$\hat{b}\hat{b}^\dagger|1\rangle = |1\rangle, \qquad \hat{b}\hat{b}^\dagger|2\rangle = 0; \tag{2a}$$

$$\hat{b}^\dagger\hat{b}|1\rangle = 0, \qquad \hat{b}^\dagger\hat{b}|2\rangle = |2\rangle; \tag{2b}$$

$$\hat{b}^2|1\rangle = 0, \qquad \hat{b}^2|2\rangle = 0; \tag{3a}$$

$$\hat{b}^{\dagger 2}|1\rangle = 0, \qquad \hat{b}^{\dagger 2}|2\rangle = 0; \tag{3b}$$

De las ecuaciones (3) se sigue que $\hat{b}^2$ o $\hat{b}^{\dagger 2}$ actúan sobre *cualquier* vector del espacio estudiado, y su forma general es

$$|\Psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle, \tag{4}$$

que da cero, lo que significa que el cuadrado de ambos operadores se anula:

$$\hat{b}^2 = 0, \qquad \hat{b}^{\dagger 2} = 0. \tag{5a}$$

Por otra parte de las ecuaciones (2) se sigue que

$$\left(\hat{b}^\dagger\hat{b} \pm \hat{b}\hat{b}^\dagger\right)|1\rangle = \pm|1\rangle, \qquad \left(\hat{b}^\dagger\hat{b} \pm \hat{b}\hat{b}^\dagger\right)|2\rangle = |2\rangle. \tag{5b}$$

Si se toma el signo + (pero sólo para él) para toda $|\Psi\rangle$ se cumple que $(\hat{b}^\dagger\hat{b}+\hat{b}\hat{b}^\dagger)|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$, es decir, $\hat{b}^\dagger\hat{b}+\hat{b}\hat{b}^\dagger = 1$. Este resultado, junto con la ecuación (4), se sintetiza en las reglas de anticonmutación de los operadores fermiónicos (*cf.* los resultados de la sección 16.4):

$$\left\{\hat{b},\hat{b}\right\} = 0, \qquad \left\{\hat{b}^\dagger,\hat{b}^\dagger\right\} = 0, \qquad \left\{\hat{b},\hat{b}^\dagger\right\} = 1. \tag{6}$$

Por otro lado, sabemos que el conjunto de las cuatro matrices formado por la matriz unidad 2×2 y las tras matrices de Pauli forman una base para la representación de las matrices complejas de dimensión 2×2, por lo que todo operador en este espacio puede escribirse en términos de estas cuatro matrices. Esto se aplica, en particular, a los operadores $\hat{b}$, $\hat{b}^\dagger$, $\hat{b}^\dagger\hat{b}$, $\hat{b}\hat{b}^\dagger$, como sigue. Escribiendo como arriba $\hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle\langle j|$, i, $j = 1, 2$, y comparando con la ecuación (1a), se obtiene

$$\hat{\sigma}_{12}|1\rangle = |1\rangle\langle 2|\,1\rangle = 0, \quad \hat{\sigma}_{12}|2\rangle = |1\rangle\langle 2|\,2\rangle = |1\rangle, \quad \Rightarrow \quad \hat{\sigma}_{12} = \hat{b}. \tag{7a}$$

Análogamente,

$$\hat{\sigma}_{21}|1\rangle = |2\rangle\langle 1|\,1\rangle = |2\rangle, \quad \hat{\sigma}_{21}|2\rangle = |2\rangle\langle 1|\,2\rangle = 0, \quad \Rightarrow \quad \hat{\sigma}_{21} = \hat{b}^\dagger; \tag{7b}$$

$$\hat{\sigma}_{12}\hat{\sigma}_{21} = |1\rangle\langle 2|\,2\rangle\langle 1| = \hat{\sigma}_{11}, \quad \Rightarrow \quad \hat{\sigma}_{11} = \hat{b}\hat{b}^\dagger; \tag{8a}$$

$$\hat{\sigma}_{21}\hat{\sigma}_{12} = |2\rangle\langle 1|\,1\rangle\langle 2| = \hat{\sigma}_{22}, \quad \Rightarrow \quad \hat{\sigma}_{22} = \hat{b}^\dagger\hat{b}. \tag{8b}$$

Ahora la propiedad de anticonmutación $\{\hat{b},\hat{b}^\dagger\} = \hat{\sigma}_{11} + \hat{\sigma}_{22} = 1$ resulta trivial, como también que los operadores $\hat{b}$ y $\hat{b}^\dagger$ sean de cuadrado nulo, pues, por ejemplo, $\hat{b}^2 = \hat{\sigma}_{12}^2 = |1\rangle\langle 2|.1\rangle\langle 2| = 0$. Para el conmutador se obtiene, en cambio,

$$\left[\hat{b},\hat{b}^\dagger\right] = \hat{\sigma}_{11} - \hat{\sigma}_{22} = -\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_- - \hat{\sigma}_+, \tag{9b}$$

donde $\hat{\sigma}_+, \hat{\sigma}_-$ son los proyectores sobre los estados $|2\rangle$ y $|1\rangle$, respectivamente.

Consideremos el estado $|\Psi\rangle$ dado por la ecuación (4). La correspondiente matriz de densidad es

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{i,j}\rho_{ij}\hat{\sigma}_{ij}, \tag{10a}$$

donde

$$\rho_{ij} = c_i c_j^*, \qquad \hat{\sigma}_{ij} = |i\rangle\langle j|, \tag{10b}$$

o en forma explícita:

$$\hat{\rho} = |c_1|^2|1\rangle\langle 1| + |c_2|^2|2\rangle\langle 2| + c_1c_2^*|1\rangle\langle 2| + c_2c_1^*|2\rangle\langle 1|. \tag{10c}$$

El vector de Bloch $\mathbf{r}$ lo definimos usando las ecuaciones (21.88a) en la forma

$$r_1 + ir_2 = 2\rho_{21}, \qquad r_3 = \rho_{11} - \rho_{22}, \qquad r_0 = \rho_{11} + \rho_{22} = 1. \tag{11}$$

La orientación del vector $\mathbf{r}$ queda definida por los coeficientes c_1, c_2. Por ejemplo, para el estado base $|1\rangle$ se tiene $c_1 = 1, c_2 = 0$ y $r_1 = r_2 = 0$, $r_3 = -1$, por lo que $\mathbf{r}$ está dirigido sobre el eje Oz, hacia abajo. Para el estado excitado $|2\rangle$ resulta $r_3 = 1$; para una mezcla con coeficientes de igual magnitud, $|c_1|^2 = |c_2|^2$, queda

$r_3 = \rho_{11} - \rho_{22} = 0$ y $\mathbf{r}$ se encuentra sobre el plano xOy, etc. Al combinar las ecuaciones (7) y (8) con la $(10c)$ se obtiene

$$\begin{aligned}
\hat{\rho} &= |c_1|^2 \hat{b}\hat{b}^\dagger + |c_2|^2 \hat{b}^\dagger\hat{b} + c_1c_2^*\hat{b} + c_2c_1^*\hat{b}^\dagger \\
&= \rho_{11}\hat{b}^\dagger\hat{b} + \rho_{22}\hat{b}\hat{b}^\dagger + \rho_{21}\hat{b} + \rho_{12}\hat{b}^\dagger \\
&= \tfrac{1}{2}(r_0 - r_3)\,\hat{b}\hat{b}^\dagger + \tfrac{1}{2}(r_0 + r_3)\,\hat{b}^\dagger\hat{b} + \tfrac{1}{2}(r_1 + ir_2)\,\hat{b} + \tfrac{1}{2}(r_1 - ir_2)\,\hat{b}^\dagger \\
&= \tfrac{1}{2}r_0\left(\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}\right) + \tfrac{1}{2}r_3\left(\hat{b}^\dagger\hat{b} - \hat{b}\hat{b}^\dagger\right) + \tfrac{1}{2}r_1\left(\hat{b} + \hat{b}^\dagger\right) + i\tfrac{1}{2}r_2\left(\hat{b} - \hat{b}^\dagger\right) \\
&= \tfrac{1}{2}r_0 + \tfrac{1}{2}r_3\hat{\sigma}_3 + \tfrac{1}{2}r_1\hat{\sigma}_1 + \tfrac{1}{2}r_2\hat{\sigma}_2 \\
&= \tfrac{1}{2}\left(\mathbb{I} + \mathbf{r}\cdot\hat{\sigma}\right),
\end{aligned} \tag{12a}$$

donde se escribió

$$\hat{\sigma}_1 = \hat{b} + \hat{b}^\dagger = \hat{\sigma}_{12} + \hat{\sigma}_{21}, \qquad \hat{\sigma}_2 = i\left(\hat{b} - \hat{b}^\dagger\right) = i\left(\hat{\sigma}_{12} - \hat{\sigma}_{21}\right). \tag{12b}$$

Al comparar la ecuación $(12a)$ con la (21.82) vemos que el vector de Bloch definido arriba coincide con el vector de polarización, $\mathbf{P} = \langle\sigma\rangle = \mathbf{r}$. Si llamamos θ, φ a los ángulos que definen la orientación de este vector podemos escribir

$$\rho_{11} = |c_2|^2 = \tfrac{1}{2}(1 + r_3) = \tfrac{1}{2}(1 + r\cos\theta), \tag{13a}$$

$$\rho_{22} = |c_1|^2 = \tfrac{1}{2}(1 - r_3) = \tfrac{1}{2}(1 - r\cos\theta), \tag{13b}$$

$$\rho_{21} = c_2c_1^* = \tfrac{1}{2}(r_1 + ir_2) = \tfrac{1}{2}r\,\mathrm{sen}\,\theta e^{i\varphi}, \tag{13c}$$

etc. Al tomar la fase de c_1 como $\varphi/2$ (lo que no reduce la generalidad del vector $|\Psi\rangle$) de la última expresión vemos que la fase de c_2 es $-\varphi/2$. Esto da

$$c_1 = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,(1 - r\cos\theta)^{1/2}\,e^{i\varphi/2}, \qquad c_2 = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,(1 + r\cos\theta)^{1/2}\,e^{-i\varphi/2}. \tag{14}$$

Estas fórmulas precisan el sentido geométrico de los coeficientes c_i.

Para un estado puro sabemos que $P = r = 1$, y los resultados anteriores se reducen a

$$c_1 = \mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}, \qquad c_2 = \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2},$$

por lo que el estado puro más general puede escribirse en la forma (*cf.* la ecuación (21.41))

$$|\Psi\rangle = \mathrm{sen}\,\frac{\theta}{2}e^{i\varphi/2}\,|1\rangle + \cos\frac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2}\,|2\rangle, \tag{15}$$

que no es sino el estado $|2\rangle$ rotado por los ángulos θ, φ, es decir, en la dirección de $\mathbf{r}$. Conforme el estado $|\Psi\rangle$ rote durante su evolución temporal en el espacio de Hilbert, lo seguirá el vector $\mathbf{r}$, es decir, la polarización.

Problema ilustrativo 21.9. *La transformada de Weyl de una función de dos variables $f(x, y)$ es $\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} f(x - z, y + z)e^{-2ipz/\hbar}\,dz$. Demuestre que la función de distribución de Wigner, definida como la transformada de Weyl de la matriz de densidad, tiene propiedades que permiten interpretarla como el equivalente cuántico de una densidad de probabilidad en el espacio fase.*

Solución. Al usar la definición dada, la distribución de Wigner $P_{_W}(x,p)$ asociada a la matriz de densidad $\hat{\rho}$, que en la representación de coordenadas es $\rho(x',x'')$, se obtiene escribiendo $x''=x-z$, $x'=x+z$ y haciendo una transformación de Fourier respecto de z (la variable de Fourier es $k=p/\hbar$). Por lo tanto,

$$P_{_W}(x,p)=\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\langle x+z|\hat{\rho}|x-z\rangle e^{-2ipz/\hbar}\,dz. \tag{1}$$

Para un estado puro, $\langle x'|\hat{\rho}|x''\rangle=\psi^*(x'')\psi(x')$ y (1) se reduce a

$$P_{_W}(x,p)=\frac{1}{\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(x-z)\psi(x+z)e^{-2ipz/\hbar}\,dz. \tag{2}$$

El problema consiste en demostrar que $P_{_W}(x,p)$ desempeña el papel de una densidad de probabilidad en el espacio fase. Para ello, calculamos primero las probabilidades marginales. Tenemos

$$\begin{aligned}\int P_{_W}(x,p)\,dp=\frac{1}{\pi\hbar}\int\rho(x+z,x-z)e^{-2ipz/\hbar}\,dp&=\frac{1}{2\pi}2\pi\int\rho(x+z,x-z)\delta(z)\\&=\rho(x,x)=\rho(x);\end{aligned}$$

por lo tanto,

$$\int_{-\infty}^{\infty}P_{_W}(x,p)\,dp=\rho(x). \tag{3}$$

Para investigar el valor de $\int_{-\infty}^{\infty}P_{_W}(x,p)\,dx$ es preferible obtener primero la matriz de densidad en el espacio momental. Al tomar $\varphi_i(p)=\tilde{\psi}_i(p)$ (véanse las ecuaciones (10.1)) obtenemos

$$\rho(p,p')=\sum_i w_i\varphi_i(p)\varphi_i^*(p')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\left[\sum_i w_i\psi_i(x)\psi_i^*(x')\right]e^{-\frac{i}{\hbar}(px-p'x')}\,dx\,dx',$$

es decir,

$$\rho(p,p')=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\rho(x,x')e^{-\frac{i}{\hbar}(px-p'x')}\,dx\,dx'. \tag{4}$$

Ahora podemos hacer cómodamente el cálculo que nos interesa en la siguiente forma. La probabilidad en el espacio momental es

$$\begin{aligned}P(p)=\rho(p,p)&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\rho(x',x'')e^{-\frac{i}{\hbar}p(x'-x'')}\,dx'dx''\\&=\frac{1}{2\pi\hbar}\int\rho(x+z,x-z)e^{-2ipz/\hbar}2\,dx\,dz,\end{aligned}$$

por lo que al comparar con (1) se obtiene

$$\int_{-\infty}^{\infty}P_{_W}(x,p)\,dx=P(p). \tag{5}$$

Puesto que $\rho(x)$ y $P(p)$ están ambas normalizadas a la unidad, de (3) o (5) se sigue que

$$\int_{-\infty}^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dpP_{_W}(x,p)=1. \tag{6}$$

Las propiedades (3), (5) y (6) indican que en efecto $P_{_W}(x,p)$ sea considerada como el equivalente cuántico de la densidad de probabilidad en el espacio fase. Esto es un uso frecuente y útil de la distribución de Wigner.[24] Sin embargo, hay que tener cuidado con esta interpretación, pues la función $P_{_W}(x,p)$ puede tomar valores negativos.

Para terminar, vamos a mostrar con un ejemplo particular sencillo que el uso de una distribución dada (en este caso la de Wigner) implica una regla de correspondencia específica. Calculamos el valor esperado de xp sobre el estado puro con densidad de probabilidad dada por la ecuación (2):

$$\begin{aligned}\langle xp\rangle &= \frac{1}{\pi\hbar}\int \psi^*(x-z)\psi(x+z)xpe^{-2ipz/\hbar}\,dz\,dx\,dp\\ &= \frac{1}{\pi\hbar}\frac{i\hbar}{2}\int \psi^*(x-z)\psi(x+z)x\frac{\partial}{\partial z}e^{-2ipz/\hbar}\,dx\,dz\,dp\\ &= -\frac{i}{2\pi}\int\left[\frac{\partial}{\partial z}\psi^*(x-z)\psi(x+z)\right]xe^{-2ipz/\hbar}\,dx\,dz\,dp,\end{aligned}$$

en donde se hizo una integración por partes. Otra integración por partes da:

$$\begin{aligned}\int\frac{\partial}{\partial z}[x\psi^*(x-z)\psi(x+z)]\,dx &= \int x\bigg[-\frac{\partial\psi^*(x-z)}{\partial x}\psi(x+z)\\ &\qquad + \psi^*(x-z)\frac{\partial\psi(x+z)}{\partial x}\bigg]\,dx\\ &= \int\bigg[\psi^*(x-z)\frac{\partial}{\partial x}x\psi(x+z)\\ &\qquad + \psi^*(x-z)x\frac{\partial}{\partial x}\psi(x+z)\bigg]\,dx,\end{aligned}$$

y se sigue que

$$\begin{aligned}\langle xp\rangle &= \frac{1}{2\pi\hbar}\int\psi^*(x-z)[\hat{p}x+x\hat{p}]\psi(x+z)e^{-2ipz/\hbar}\,dx\,dz\,dp\\ &= \frac{2\pi}{2\pi\hbar}\frac{\hbar}{2}\int\psi^*(x-z)[\hat{p}x+x\hat{p}]\psi(x+z)\delta(z)\,dx\,dp\\ &= \tfrac{1}{2}\int\psi^*(x)[\hat{p}x+x\hat{p}]\psi(x)\,dx.\end{aligned}$$

Si lo expresamos en términos simbólicos,, hemos obtenido la siguiente regla de correspondencia entre la variable clásica xp y la cuántica:

$$xp \to \tfrac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}+\hat{p}\hat{x}).$$

Éste es el mismo resultado que obtuvimos previamente (véase el problema ilustrativo 8.4) usando la regla de correspondencia de Weyl. Es posible demostrar en general que la distribución de Wigner conduce a la regla de correspondencia de Weyl y viceversa.[25]

[24] Puede construirse un número infinito de este tipo de distribuciones y varias de ellas se manejan en la literatura, aunque la de Wigner es la más utilizada (y la pionera).

[25] Véase por ejemplo J. E. Moyal, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **45** (1949) 99; L. Cohen, *J. Math. Phys.* **7** (1966) 781. Para una revisión de la teoría de la distribución de Wigner, véase H. Hillery, R. F. O'Connelly, M. O. Scully y E. P. Wigner, *Phys. Rep.* **106** núm. 3 (1984).

Problemas

21. 1. Demuestre que $\operatorname{tr} \hat{A}\hat{B}\hat{C} = \operatorname{tr} \hat{C}\hat{A}\hat{B}$ y que $\operatorname{tr}[\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} = \operatorname{tr} \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]$.

21. 2. Demuestre que la condición necesaria y suficiente para que una matriz de densidad describa un estado puro es que los pesos sean solución de la ecuación $w_i^2 - w_i = 0$.

21. 3. Considere un ensemble estadístico constituido por N estados puros con vector de estado $|k\rangle$ y matriz de densidad $\hat{\rho}_k$, $k = 1, 2, \ldots, N$. Demuestre que la matriz de densidad más general que describe una mezcla de estos estados puede construirse como la matriz de densidad promedio.

21. 4. Demuestre que no existe transformación unitaria alguna que permita escribir la matriz de densidad (21.46) que describe una mezcla, $\hat{\rho} = \left(\begin{smallmatrix} p & 0 \\ 0 & 1-p \end{smallmatrix}\right)$ con $0 < p < 1$, en la forma $\left(\begin{smallmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix}\right)$, característica de un estado puro. *Observación:* la demostración no requiere de cálculo alguno.

21. 5. Precise si los siguientes operadores pueden tomarse como matrices de densidad y si describen o pueden describir, y en qué condiciones, estados puros:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & ia \\ -ia & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{1+b^2} & e^{i\alpha} \\ e^{-i\alpha} & \frac{b^2}{1+b^2} \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0.3 & iZ\beta \\ iZ\beta & 0.7 \end{pmatrix}.$$

Los parámetros a, b, Z, α son reales, pero β puede ser compleja.

21. 6. Un sistema físico puede encontrarse en dos estados independientes. Muestre que la matriz de densidad más general que describe esta situación tiene la forma

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} a & be^{i\varphi} \\ be^{-i\varphi} & 1-a \end{pmatrix}.$$

Determine los requisitos que deben satisfacer a y b en general, y en qué condiciones el estado descrito es puro.

21. 7. Demuestre que los operadores $\Lambda_n^{\pm} = (1 \pm \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{n}})/2$ son idempotentes y mutuamente ortogonales, es decir, que son operadores de proyección. Estudie su acción sobre una matriz de densidad, tanto para estados puros como para mezclas.

21. 8. Construya el operador de densidad y el vector de polarización que corresponden al estado puro descrito por el espinor $(\sqrt{1/3} \quad \sqrt{2/3})^{\mathrm{T}}$.

21. 9. Un sistema físico puede encontrarse en tres estados $|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$ con probabilidades $1/2$, $3/8$, $1/8$, respectivamente. Construya la matriz de densidad correspondiente. ¿Cuántas condiciones adicionales pueden imponerse?

21. 10. Repita los argumentos del texto con las modificaciones pertinentes, para derivar detalladamente la distribución de Planck con la contribución del punto cero, ecuación (21.60).

21. 11. Calcule $\langle x^2 \rangle$ para el ensemble canónico de osciladores armónicos de espín entero en equilibrio termodinámico a temperatura T. Demuestre que se satisface el teorema del virial,

$$\langle \hat{V} \rangle = \tfrac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \tfrac{1}{2} \langle E \rangle.$$

(*Solución:* $\langle x^2 \rangle = (\hbar/2m\omega) \coth(\hbar\omega/2kT)$.)

21. 12. En el problema ilustrativo 15.1 se calculó el momento paramagnético de un átomo. Partiendo de los resultados obtenidos ahí y suponiendo que el sistema se encuentra en equilibrio a temperatura $T > 0$, demuestre que

$$\langle \mu_{\text{parám}} \rangle = \frac{\mu_0^2 g^2}{3kT} j(j+1) B.$$

De este resultado se sigue por simple derivación la fórmula (4) del problema ilustrativo 15.1. Considere sólo el caso de campo débil, para el cual $\mu_0 B/kT \ll 1$. *Observación:* $\sum_{m_j} m_j^2 = j(j+1)(2j+1)/3$.

21. 13. Demuestre que las ecuaciones (21.67) y (21.73) son equivalentes.

21. 14. Construya la solución de la ecuación (21.66) con el método esbozado en el texto.

21. 15. Demuestre que en el límite $kT \to 0$, la ecuación (21.67) contiene sólo el estado base, mientras que en el límite $kT \to \infty$, la densidad dada por la ecuación (21.68) tiende a la distribución clásica $\sim e^{-\beta E}$.

21. 16. Resuelva la ecuación diferencial (21.66) para el caso de partícula libre y muestre que la solución fundamental (es decir, la que se reduce a una delta de Dirac para $z \to 0$) es

$$\rho(x, x'; \beta) = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \exp\left[-\frac{m(x-x')^2}{2\hbar^2\beta}\right].$$

21. 17. Muestre que la matriz de densidad de partícula libre en la representación de momentos es

$$\rho(p, p') = \delta(p - p') e^{-\beta p^2/2m}.$$

21. 18. Derive de nuevo la solución obtenida en el problema anterior a partir de la expresión para el propagador de partícula libre, ecuación (4.45), mediante el cambio de variable $t \to \text{const} \times \beta$.

21. 19. Muestre que siempre se cumple que

$$\langle \hat{\hat{\rho}} \rangle = 0.$$

21. 20. Compruebe que la ecuación (21.34*a*) se escribe en la representación de coordenadas en la forma de la ecuación (4) del problema ilustrativo 21.4.

21. 21. Considere un sistema complejo compuesto por N electrones, como puede ser, por ejemplo, una molécula; el sistema se encuentra en el estado puro $\psi = \psi\ (x_1, x_2, \ldots x_N)$ que corresponde a la matriz de densidad $\hat{\rho}_N(x_1, \ldots x_N;\ x'_1 \ldots x'_N) = \psi(\{x_i\})\psi^*(\{x'_i\})$. Un electrón dado de este sistema puede ser visto como un subsistema descrito por una matriz de densidad reducida de una partícula; en concreto, si el electrón en cuestión es el que corresponde a la coordenada x_1, esta matriz de densidad reducida es

$$\hat{\rho}'_1(x_1; x'_1) = \int \psi^*(x_1 \ldots x_N)\psi(x'_1 \ldots x_N)\, dx_2 \ldots dx_N.$$

Demuestre que $\hat{\rho}'_1$ es idempotente sólo si ψ se reduce a un producto de orbitales independientes. *Comentario:* Este resultado muestra que cuando la función de onda no es un simple producto de orbitales, el estado de un electrón dado del sistema no es puro, pese a que el sistema total se encuentra en un estado puro. Sin embargo, las mezclas que resultan de la reducción no pueden ser del mismo tipo que las introducidas en la mecánica cuántica estadística, ya que un sistema compuesto de subsistemas que no están en estados puros no puede estar en un estado puro, como se postuló inicialmente. Ésta es la razón por la que las mezclas descritas por matrices de densidad reducidas como $\rho'_1(x_1; x'_1)$, $\rho'_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2)$, etc., han sido llamadas por B. d'Espagnat (1965) *mezclas impropias,* para distinguirlas de las *mezclas propias,* como las usadas en la mecánica cuántica estadística.[26] Nótese que el origen de este fenómeno es la existencia de correlaciones entre los diferentes subsistemas que componen el sistema en el caso impropio, correlaciones inexistentes en una mezcla propia.

[26] Puede verse por ejemplo, B. d'Espagnat, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Nueva York, 1976).

21. 22. Desarrolle a primer orden la teoría de perturbaciones de la matriz de densidad que describe un sistema en equilibrio a temperatura T.[27] *Sugerencia:* Haga primero el cálculo para $\hat{\rho}$ no normalizada (ecuación (21.62)) y después el de $\hat{\rho}$ normalizada (ecuación (21.48)). Los resultados son:

$$\rho^{(1)}_{\text{nonorm}} = \rho^{(0)}_{\text{nonorm}} - \int^{\beta} \rho^{(0)}_{\text{nonorm}}(\beta - \beta')\hat{H}_{\text{pert}}\hat{\rho}^{(0)}_{\text{nonorm}}(\beta')\, d\beta',$$

$$Z^{(1)} = \operatorname{tr} \rho^{(1)},$$

$$\rho^{(1)}_{\text{norm}} = \frac{\rho^{(1)}_{\text{nonorm}}}{Z^{(0)}} - \frac{\rho^{(0)}_{\text{nonorm}}}{Z^{(0)}}\frac{Z^{(1)}}{Z^{(0)}}, \qquad E^{(1)} = \operatorname{tr}\left[H_0\rho^{(1)}_{\text{norm}} + H_{\text{pert}}\rho^{(0)}_{\text{norm}}\right].$$

21. 23. Demuestre que si $\hat{P}_k$ es el operador de proyección sobre el estado k, entonces $\langle \hat{P}_k \rangle = w_k$. (Compárese con el problema (10.8)).

Problemas adicionales

21. 1. Dé ejemplos de parejas de cantidades físicas que podrían especificarse para determinar los parámetros libres en el problema 21.9.

21. 2. Un sistema puede encontrarse en uno de tres posibles estados. La probabilidad del primer estado es 1/2 y la del segundo 1/3. Obtenga la matriz de densidad que describe esta situación.

21. 3. El estado de un sistema está descrito por la densidad

$$\hat{\rho} = \tfrac{1}{4}\begin{pmatrix} 2+a & i \\ -i & 2-a \end{pmatrix}.$$

¿Qué valores puede tomar a? ¿Cuándo se trata de un estado puro?

21. 4. La matriz de densidad que describe un sistema que puede encontrarse en uno de dos estados independientes tiene la forma general

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} a & \beta \\ \beta^* & 1-a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & be^{i\varphi} \\ be^{-i\varphi} & 1-a \end{pmatrix}.$$

Determine la condición que debe satisfacerse para que se trate de un estado puro. Si esta densidad describe un haz de electrones, ¿cuál es el vector de polarización?

21. 5. Considere una mezcla de la forma $\hat{\rho} = \lambda\hat{\rho}_1 + (1-\lambda)\,\hat{\rho}_2$, con $0 < \lambda < 1$. Demuestre que la dispersión de una variable dinámica genérica $\hat{A}$ cumple la condición

$$\left\langle (\Delta_\rho \hat{A})^2 \right\rangle \geq \lambda \left\langle (\Delta_{\rho_1} \hat{A})^2 \right\rangle + (1-\lambda) \left\langle (\Delta_{\rho 2} \hat{A})^2 \right\rangle.$$

¿Cuándo se cumple la igualdad?

21. 6. Demuestre que la ley de evolución del valor esperado de una variable dinámica en un estado descrito por un operador de densidad es análoga a la correspondiente ley para estados puros descritos por un vector de estado.

21. 7. Suponga que para un sistema de dos partículas de espín 1/2 se tiene $\langle \hat{\sigma}_z^{(1)} \rangle = \langle \hat{\sigma}_z^{(2)} \rangle = 1$. a) Construya un estado puro consistente con estos datos o bien demuestre que no existe ninguno. b) Construya un estado no puro consistente con estos datos o demuestre que no existe ninguno.

[27] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **76** (1949) 749; véase también P. Smet y J. Tillieu, *Physique et Radium* **23** (1962) 939.

21. 8. Suponga que el operador de densidad de cierto sistema puede ser representado por una matriz $N \times N$. Esta matriz puede ser expresada como una combinación lineal de cualquier conjunto completo $\{\Omega^{(r)},\ r = 1, \ldots, N^2\}$ de matrices $N \times N$ (o sea, una base en el espacio de matrices cuadradas de orden N, formada por N^2 matrices linealmente independientes). Suponga que tales matrices son hermitianas y satisfacen las relaciones de ortogonalidad

$$\operatorname{tr}\left(\Omega^{(r)}\Omega^{(s)}\right) = \delta_{rs}.$$

Demuestre que si se escribe

$$\hat{\rho}_t = \sum_r \hat{\rho}_t^{(r)}\Omega^{(r)},$$

los coeficientes $\hat{\rho}_t^{(r)} \equiv \left\langle \Omega^{(r)} \right\rangle$ satisfacen las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\frac{d\hat{\rho}_t^{(s)}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\sum_r \operatorname{tr}\left\{\hat{H}\left[\Omega^{(s)}, \Omega^{(r)}\right]\right\}\hat{\rho}_t^{(r)}; \quad s = 1, 2, \ldots, N^2.$$

21. 9. La matriz de densidad de un sistema de dos partículas de espín $1/2$ en un estado con $\langle S_3 \rangle = 0$ es

$$\hat{\rho} = \tfrac{1}{2}\Big(|+-\rangle\langle +-| + |-+\rangle\langle -+|\Big).$$

Construya los proyectores que permiten separar los subsistemas con espín total 0 y 1 y las correspondientes matrices de densidad $\hat{\rho}_0$ y $\hat{\rho}_1$.

21. 10. Muestre que las soluciones generales de las ecuaciones ópticas de Bloch pueden escribirse en la forma

$$\text{para } \rho_{11} \text{ y } \rho_{22}\text{:} \rho_{ii} = \rho_{ii}^{(0)} + \rho_{ii}^{(+)}e^{i\omega_r t} + \rho_{ii}^{(-)}e^{-i\omega_r t};$$

$$\text{para } \rho_{12} = \rho_{21}^*\text{:} \quad \rho_{12} = \left(\rho_{12}^{(0)} + \rho_{12}^{(+)}e^{i\omega_r t} + \rho_{12}^{(-)}e^{-i\omega_r t}\right)e^{-i(\omega_0-\omega)t}.$$

21. 11. Demuestre que si un átomo de dos niveles se encuentra inicialmente en su estado base, de tal manera que sólo $\rho_{11} \neq 0$ para $t = 0$, la solución de las ecuaciones, derivadas en el problema PXXI.31:

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}^* e^{i(\omega_0-\omega)t}\rho_{12} - \frac{i}{2}\mathcal{V}e^{-i(\omega_0-\omega)t}\rho_{21},$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = \frac{d\rho_{21}^*}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}e^{-i(\omega_0-\omega)t}\left(\rho_{11} - \rho_{22}\right),$$

es

$$\rho_{22} = 1 - \rho_{11} = \frac{|\mathcal{V}|^2}{\omega_r^2}\operatorname{sen}^2\frac{1}{2}\omega_r t,$$

$$\rho_{12} = \rho_{21}^* = \frac{\mathcal{V}}{\omega_r^2}e^{-i(\omega_0-\omega)t}\operatorname{sen}\frac{1}{2}\omega_r t\left[-\left(\omega_0-\omega\right)\operatorname{sen}\frac{1}{2}\omega_r t + i\omega_r\cos\frac{1}{2}\omega_r t\right].$$

21.12 Muestre que si en la descripción de un átomo de dos niveles en interacción con un campo eléctrico monocromático, se toma en cuenta el efecto de la emisión espontánea en la forma en que se señala en el problema PXVII.27, en vez de las ecuaciones (derivadas en el problema PXXI.31):

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}^*\rho'_{12} - \frac{i}{2}\mathcal{V}\rho'_{21},$$

$$\frac{d\rho'_{12}}{dt} = \frac{d\rho'^*_{21}}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}\left(\rho_{11} - \rho_{22}\right) + i\left(\omega_0 - \omega\right)\rho'_{12},$$

debe escribirse

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -\frac{d\rho_{22}}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}^*\rho'_{12} - \frac{i}{2}\mathcal{V}\rho'_{21} + 2\gamma\rho_{22},$$
$$\frac{d\rho'_{12}}{dt} = \frac{d\rho'^*_{21}}{dt} = \frac{i}{2}\mathcal{V}\left(\rho_{11} - \rho_{22}\right) + i\left(\omega_0 - \omega\right)\rho'_{12} - \gamma\rho'_{12}.$$

La solución que corresponde al estado estacionario se obtiene igualando a cero cada una de las cuatro derivadas temporales. Muestre que esta solución estacionaria es

$$\rho_{22} = 1 - \rho_{11} = \frac{\frac{1}{2}\mathcal{V}}{\left(\omega_0 - \omega\right)^2 + \gamma^2 + \frac{1}{2}\left|\mathcal{V}\right|^2},$$
$$\rho_{12} = \rho^*_{21} = -\frac{\frac{1}{4}\left|\mathcal{V}\right|^2\left(\omega_0 - \omega - i\gamma\right)}{\left(\omega_0 - \omega\right)^2 + \gamma^2 + \frac{1}{2}\left|\mathcal{V}\right|^2}e^{-i(\omega_0-\omega)t}.$$

22. Ecuaciones cuánticas relativistas

22.1. Ecuación de Klein-Gordon

Si se modifica apropiadamente la ecuación de Schrödinger para hacerla consistente con la relatividad especial, se obtiene la ecuación de Klein-Gordon, como se vio en la sección 5.1. Con este cambio se rompe la degeneración entre los niveles $2s$ y $2p$ que presentan los sistemas hidrogenoides en la teoría de Schrödinger y se logra mejor correspondencia cualitativa, aunque no cuantitativa, con el experimento. Por otro lado, si a la ecuación de Schrödinger se le agrega el espín del electrón, se obtiene la ecuación de Pauli, como se vio en la sección 15.2; de esta manera pueden incorporarse algunos efectos del espín a la teoría de Schrödinger. Al incorporar simultáneamente la relatividad especial y el espín en forma cerrada se obtiene la ecuación de Dirac. Esta ecuación se refiere solamente a partículas de espín $1/2$; la descripción relativista de partículas de espín 1 se hace mediante la ecuación de Proca, la de partículas de espín $3/2$ mediante la de Rarita-Schwinger, etc. De todas éstas, la ecuación más importante es sin duda la de Dirac, pues a partir de ella pueden obtenerse las que corresponden a valores más altos del espín, además de que describe el comportamiento de las partículas más fundamentales, como son el electrón y los nucleones.

Empezaremos por construir la ecuación de Klein-Gordon para la descripción relativista de partículas sin espín. Para hacer esto partimos de la observación de que la ecuación de Schrödinger puede obtenerse simplemente a partir de la expresión de la energía $E = \mathbf{p}^2/2m + V$ sustituyendo $E \to i\hbar\partial/\partial t$ y $\mathbf{p} \to -i\hbar\nabla$, de manera que resulta

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi.$$

Como los operadores $\hat{E}$ y $\hat{p}$ son las componentes del cuadrivector $-i\hbar(\partial_i, -ic\partial_4)$,[1] la sustitución anterior mantiene su validez al pasar a la descripción relativista. Para obtener una ecuación consistente con la relatividad, basta entonces usar la expresión

[1] La notación que se utiliza en este capítulo es la siguiente (véase el apéndice 24.13 para una explicación más amplia). Las componentes cartesianas de un tensor en el espacio-tiempo se denotan mediante índices griegos, $x_\mu, A_\mu, F_{\mu\nu}$, etc., con $\mu = 1, 2, 3, 4$. Las componentes espaciales se indican con un índice latino, $x_i, A_i, F_{ij}, F_{i\lambda}$, etc. En la notación de Minkowski la cuarta componente de los cuadrivectores es imaginaria; por ejemplo:

correspondiente para la energía, $E^2 = m^2c^4 + c^2\mathbf{p}^2$, limitándonos inicialmente al caso de partícula libre, $V = 0$. Con este procedimiento obtenemos la ecuación de Klein-Gordon para partícula libre:

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{22.1}$$

Los dos primeros términos (que corresponden a la ecuación de onda) pueden agruparse bajo la forma del d'alambertiano de ψ, con lo que queda

$$\Box\psi - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{22.2a}$$

Esta ecuación fue derivada simultánea e independientemente por muchos autores, entre quienes se encuentran Schrödinger (el primero), de Broglie y, naturalmente, Klein y Gordon.

Veamos algunas propiedades básicas de la ecuación de Klein-Gordon. Para simplificar la notación escribiremos $p_\mu = -i\hbar\partial_\mu$, donde el índice μ toma los cuatro valores $\mu = 1, 2, 3, 4$, con $x_4 = ict$. Entonces $\hbar^2\Box = -p_\mu p_\mu$, y la ecuación puede escribirse en la forma

$$p_\mu p_\mu\psi + m^2c^2\psi = 0. \tag{22.2b}$$

Con $\varkappa = mc/\hbar$ se obtiene finalmente

$$\partial_\mu\partial_\mu\psi - \varkappa^2\psi = 0 \tag{22.3a}$$

y su conjugada

$$\partial_\mu\partial_\mu\psi^* - \varkappa^2\psi^* = 0. \tag{22.3b}$$

Si multiplicamos estas ecuaciones respectivamente por ψ^* y ψ y las restamos, se obtiene una ecuación de conservación,

$$\partial_\mu j_\mu = 0, \tag{22.4}$$

con el cuadrivector de corriente $j_\mu = (\mathbf{j}, ij_0)$ definido como (A es una constante por determinar):

$$j_\mu = A(\psi^*\partial_\mu\psi - \psi\partial_\mu\psi^*). \tag{22.5}$$

La cuarta componente es $j_4 = ij_0$, con $j_0 \equiv c\rho = (A/c)(\psi^*\partial\psi/\partial t - \psi\partial\psi^*/\partial t)$; con esta identificación y en notación tridimensional, (22.4) toma la forma de la ecuación de continuidad (véase la sección 2.4):

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{j} = 0.$$

$$x = (x, y, z, ict)\,, \qquad A = (A_x, A_y, A_z, iA_0)\,,$$
$$\partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{i\partial ct}\right) = \left(\nabla, -\frac{i}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right).$$

Nótese que de aquí resulta

$$-i\hbar\,(\partial_i, -ic\partial_4) = \left(-i\hbar\nabla, i\hbar c\frac{\partial}{\partial ct}\right) = \left(\hat{\mathbf{p}}, \hat{E}\right).$$

En general, cuando se cumple una ecuación del tipo $\partial_\mu \theta_{\mu\alpha\beta}\ldots = 0$ como es la ecuación (22.4), se conserva la cuarta componente del tensor $\theta_{\mu\alpha\beta}\ldots$. En el caso presente, se conserva la cantidad

$$\rho = \frac{A}{c^2}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right). \tag{22.6}$$

Como esta expresión no tiene signo definido, no podemos interpretarla como una densidad de partículas, aunque se acostumbra atribuirle el significado de densidad de carga (escogiendo apropiadamente la constante A); $\mathbf{j}$ es entonces la densidad de corriente eléctrica. Nótese, sin embargo, que la evolución temporal del sistema podría en principio hacer cambiar el signo de ρ.[2] Por ejemplo, si escribimos (como se hace en la sección 5.2) $\psi = Re^{iS}$, se obtiene al usar (22.6):

$$\rho = \frac{A}{c^2} R^2 (2i\dot{S}) = -\frac{\hbar e}{mc^2} R^2 \dot{S},$$

y queda claro que su signo depende del que lleve el factor $\dot{S}$, que puede cambiar con la evolución (se insertó ya el valor apropiado de A).

Para fijar el coeficiente A se tomó en cuenta que en el límite no relativista se debe recuperar la teoría de Schrödinger. Al considerar el caso particular en que ψ se refiere a un estado estacionario $\psi = e^{-iEt/\hbar}\varphi(\mathbf{x})$ y sustituyendo en (22.6) queda $\rho = -2i\frac{AE}{\hbar c^2}\psi^*\psi$, lo que en el límite no relativista ($E \to mc^2$) da $\rho = -2i\frac{Am}{\hbar}\psi^*\psi$. Para que esta cantidad coincida con la densidad de carga de la teoría no relativista, $\rho = e\psi^*\psi$, debemos poner $A = i\hbar e/2m$. De la ecuación (22.5) se obtiene de esta manera, para la densidad de corriente:

$$j_\mu = \frac{i\hbar e}{2m}(\psi^* \partial_\mu \psi - \psi \partial_\mu \psi^*), \tag{22.7}$$

cuyas componentes espaciales son las mismas que en el caso no relativista, pero cuya cuarta componente, dada por la ecuación (22.6), difiere de la correspondiente expresión no relativista.

Propongamos ahora como solución a la ecuación de Klein-Gordon para partícula libre

$$\psi = Ae^{-iEt/\hbar + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad \mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar. \tag{22.8}$$

Al sustituir en (22.2a) vemos que la ecuación se satisface si $E = \pm E_0$, con $E_0 = +\sqrt{m^2c^4 + c^2\mathbf{p}^2} \equiv \hbar\omega$, es decir, la teoría predice la coexistencia de estados con energía positiva y negativa.[3] Para ver esto con mayor detalle, consideremos las dos soluciones

$$\psi_+ = A_+ e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \qquad \psi_- = A_- e^{i\omega t + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}},$$

donde ψ_+ corresponde a $E = \hbar\omega > 0$ y ψ_- a $E = -\hbar\omega < 0$. Al sustituir en la expresión para la densidad queda

$$\rho_+ = +\frac{eE_0}{mc^2}|A_+|^2, \qquad \rho_- = -\frac{eE_0}{mc^2}|A_-|^2,$$

[2] Este problema fue el argumento principal que indujo a Schrödinger a pasar de esta ecuación a su versión no relativista.

[3] Pueden construirse modelos que permiten sólo energías positivas, aunque resultan un tanto artificiosos (véase por ejemplo, P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* (Londres) **A322** (1971) 435).

de manera que con la presente convención las soluciones de energía positiva corresponden a partículas con carga de un signo (el de e), en tanto que las de energía negativa corresponden a cargas de signo opuesto. De paso, notamos que algo similar ocurre con cualquier número cuántico aditivo. Concluimos de aquí que la ecuación de Klein-Gordon contiene simultáneamente soluciones para partículas y sus antipartículas, como se verá con detalle más adelante.

Para estudiar la acción de un campo electromagnético sobre la partícula relativista usamos el principio de acoplamiento minimal (véase la sección 13.5) en su versión relativista, es decir, debemos sustituir el operador de momento-energía $\hat{p}_\mu$ por el correspondiente operador canónico $\hat{p}_\mu - (e/c)\, A_\mu$. Haciendo esta sustitución en la ecuación (22.2b) obtenemos la ecuación de Klein-Gordon para partículas sujetas a la acción de un potencial electromagnético:

$$\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(\hat{p}_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\psi + m^2c^2\psi = 0. \tag{22.9}$$

Para aplicar esta ecuación al caso atómico introducimos las siguientes condiciones:

a) En la norma de Lorentz, $\mathbf{A} = 0$ y $ieA_4 = -V = Ze^2/r$.
b) El átomo se encuentra en un estado estacionario, por lo que podemos escribir $\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-iE't/\hbar}\psi(\mathbf{x})$. La energía total es entonces $E' = E + mc^2$, con mc^2 la energía en reposo y $E \ll mc^2$.

En estas condiciones obtenemos de la ecuación (22.9)

$$\nabla^2\psi + \frac{1}{\hbar^2c^2}\left[\left(E + mc^2 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2 - m^2c^4\right]\psi = 0. \tag{22.10}$$

Consideremos primero la aproximación no relativista, que ocurre para $|E + Ze^2/r|^2 \ll mc^2$. El término entre paréntesis rectangulares se reduce en este caso a $2mc^2(E + Ze^2/r)$ hasta términos de primer orden y la ecuación (22.10) toma la forma

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0,$$

que es precisamente la ecuación de Schrödinger. Por consiguiente, podemos considerar la ecuación (22.9) como la versión relativista de la ecuación de Schrödinger.[4]

Si retornamos al problema del átomo relativista debemos resolver la ecuación (22.10). Es posible hacer esto en forma exacta escribiendo

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \varphi), \tag{22.11}$$

para separar variables. La ecuación radial que se obtiene es

$$\left(\nabla_r^2 - \frac{l(l+1) - \alpha^2Z^2}{r^2} + \frac{2B}{r} - A\right)R = 0, \tag{22.12a}$$

donde

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r,$$

[4] De hecho, esta transición de la ecuación de K-G a la de Schrödinger fue precisamente el camino que siguió Schrödinger para llegar por vez primera a su ecuación.

$$A = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\left[1 - \left(1 + \frac{E}{mc^2}\right)^2\right], \qquad (22.12b)$$
$$B = \frac{Zme^2}{\hbar^2}\left(1 + \frac{E}{mc^2}\right),$$

y $\alpha = e^2/\hbar c$ es la constante de estructura fina. La ecuación (22.12a) tiene justamente la forma de la ecuación radial de Schrödinger para el problema de Kepler, aunque con parámetros diferentes. La comparación con los resultados no relativistas muestra que para que se satisfagan las condiciones a la frontera

$$R \underset{r\to 0}{\longrightarrow} \text{const} < \infty,$$
$$R \underset{r\to\infty}{\longrightarrow} 0,$$

la relación entre los coeficientes A y B debe ser tal que

$$\frac{B}{\sqrt{A}} - \sqrt{(l+\tfrac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2} - \tfrac{1}{2} = k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \qquad (22.13)$$

Como ambos coeficientes deben ser reales la teoría sólo se aplica a problemas que cumplan con la condición $Z\alpha < 1/2$, o sea átomos ligeros o medianos (recuérdese que $\alpha \approx 1/137$).

De la relación entre A y B y al tomar en cuenta las ecuaciones (22.12b), se obtiene para la energía (incluyendo la energía propia mc^2):

$$E' = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2 Z^2}{\left(k + \dfrac{1}{2} + \sqrt{(l+\frac{1}{2})^2 - Z^2\alpha^2}\right)^2}}}. \qquad (22.14)$$

Al usar la vieja definición $n = k + l + 1$, esta expresión muestra que $E_{nl} = E' - mc^2$ depende de n y l, es decir, se ha roto la degeneración en l. Para el caso $Z\alpha \ll 1$ obtenemos aproximadamente

$$E_{nl} = -\frac{R\hbar Z^2}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^2}\left(\frac{n}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) + \cdots\right], \qquad (22.15)$$

donde R es la constante de Rydberg. El primer término coincide con la solución de Schrödinger, mientras que el segundo representa la corrección relativista; este término es el que provoca la ruptura de la degeneración entre distintos valores de l. Por ejemplo, entre los niveles $2s$ y $2p$ del átomo de hidrógeno se establece una diferencia de energías $E_{21} - E_{20}$ que corresponde a la frecuencia de transición

$$\omega = \frac{E_{21} - E_{20}}{\hbar} = \tfrac{1}{6}R\alpha^2. \qquad (22.16)$$

Este resultado difiere del valor experimental por un factor de 1/3. En otras palabras, la corrección relativista a la teoría de Schrödinger mejora las propiedades cualitativas del espectro predicho, pero es insuficiente. Veremos más adelante que esta discrepancia se debe a que no se han tomado en cuenta hasta aquí los efectos producidos por el espín del electrón sobre los niveles de energía, que resultan ser del mismo orden de magnitud que los relativistas.

22.2. Ecuación de Dirac

La intención original de Dirac al proponer su ecuación para el electrón era la de resolver simultáneamente varios problemas que hacen insuficiente la teoría de Klein y Gordon. Uno es la forma insatisfactoria de la densidad de partículas, otro la necesidad de introducir a mano el espín del electrón y una tercera, finalmente, la de evitar las soluciones de energía negativa características de una teoría relativista.[5] Sin embargo, y precisamente por ser característico de una teoría relativista el predecir energías negativas, la última demanda va a tener que reformularse de manera apropiada, como veremos a continuación. La expresión insatisfactoria (22.6) para la densidad de partículas surge del hecho de que la ecuación de K-G involucra la segunda derivada temporal. Una manera de evitar esta segunda derivada y mantener la invariancia de Lorentz de la teoría consiste en proponer que es posible "linearizar" la fórmula $E^2 = c^2\mathbf{p}^2 + m^2c^4$, es decir, que existe una relación lineal de primer orden entre los operadores $\hat{E}$ y $\hat{p}$, de tal manera que podemos escribir

$$\hat{E} = c\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2,$$

exigiendo a la vez que su cuadrado sea consistente con la expresión relativista $E^2 = c^2\mathbf{p}^2 + m^2c^4$. Aplicada a la función de onda Ψ, esta relación conduce a la ecuación

$$\hat{E}\Psi = c\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}\Psi + \beta mc^2\Psi. \tag{22.17}$$

Como veremos con detalle más adelante, esta ecuación también posee soluciones de energía negativa, por lo que para zanjar la dificultad,[6] Dirac propuso introducir la noción de *positrón* o, más en general, de *antimateria*. La raíz negativa de la ecuación $E^2 = c^2\mathbf{p}^2 + m^2c^4$, $E = -E_0$ no se refiere entonces a energías negativas del electrón —dado que éste siempre tiene energía positiva $E \gtrsim mc^2$—, sino a partículas que se encuentran por debajo del nivel 0 de energía. Para resolver la dificultad se propone que todos los niveles con $E < 0$ están normalmente ocupados por electrones, constituyendo lo que se conoce como el *mar de Dirac,* de manera que los electrones no pueden caer a tales estados debido al principio de exclusión. Cuando se excita uno de los electrones del mar de Dirac hasta hacerlo pasar a un estado de energía positiva, aparecen simultáneamente este electrón y un hueco en el mar, hueco que se identifica con un antielectrón, es decir, un positrón, pues corresponde a la *falta* de una carga negativa, lo que se observa como una carga efectiva positiva; de manera similar, el faltante de energía negativa aparece como una energía positiva, y así sucesivamente para el resto de propiedades del electrón. De esta forma los estados de energía negativa corresponden a la antimateria. En 1932, dos años después de la proposición de Dirac, el físico norteamericano Carl

[5] Lo que se propuso de Dirac era lograr que la teoría generara por sí misma el espín, en vez de introducirlo fenomenológicamente desde fuera, además de dar solución apropiada a los otros problemas mencionados en el texto. Esta actitud recuerda a la de Einstein con respecto a la teoría gravitatoria de Newton en la mecánica clásica (donde la fuerza gravitatoria se introduce a mano, y su forma se elige para reproducir los resultados observados). Se trata en ambos casos de una posición de principio: la demanda de que la teoría genere por sí misma las leyes correctas.

[6] La dificultad mayor con la existencia de soluciones de energía negativa es que las partículas con energía positiva de manera espontánea harían transiciones a estados de energía cada vez más negativa, radiando la energía sobrante. La idea del "mar de Dirac" es suprimir estos procesos que no tienen límite.

D. Anderson encontó experimentalmente el positrón en placas trazadas por rayos cósmicos.[7]

Si introducimos las expresiones $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, $\hat{E} = i\hbar\partial/\partial t$, podemos escribir la ecuación de Dirac en forma explícita como

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\hbar c\alpha\cdot\nabla\Psi + \beta mc^2\Psi. \tag{22.18}$$

Las cuatro cantidades α_i, β deben escogerse tales que se cumplan las leyes relativistas. Para determinarlas reescribimos la ecuación (22.17) usando una notación provisional (exclusiva para este cálculo) cómoda pero *no* covariante, en la forma

$$E = c\alpha_\mu p_\mu, \quad \text{con } p_0 = mc,\ \alpha_0 = \beta.$$

Obsérvese atentamente que α_μ, p_μ, definidos de esta manera *no* son cuadrivectores, puesto que $p_0 = mc$ es un escalar, no la cuarta componente de un cuadrivector. Al elevar al cuadrado y tomar en cuenta que las componentes p_μ conmutan entre sí, se obtiene

$$E^2 = c^2\alpha_\mu p_\mu\alpha_\nu p_\nu = c^2 p_\mu p_\nu\alpha_\mu\alpha_\nu = c^2 p_\mu p_\nu\tfrac{1}{2}\left(\alpha_\mu\alpha_\nu + \alpha_\nu\alpha_\mu\right),$$

donde hemos simetrizado al intercambiar los índices ν, μ y tomar la semisuma. Como E^2 debe ser igual a $c^2\mathbf{p}^2 + c^2\mathbf{p}_0^2 = c^2 p_\mu p_\mu$, se sigue que debemos poner

$$\alpha_\mu\alpha_\nu + \alpha_\nu\alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu}. \tag{22.19}$$

Vemos que las α_μ anticonmutan, por lo que no pueden ser simples números, sino que representan matrices numéricas. Por consiguiente, dado que los coeficientes α_i, β en la ecuación (22.18) son matrices, las funciones Ψ deben tener varias componentes. El proponer una ecuación de primer orden para el electrón exige así ampliar la dimensionalidad del espacio de las soluciones Ψ.

Para construir las matrices que cumplan con (22.19) y describan el espín, recordamos que las matrices de Pauli satisfacen una ecuación similar

$$\hat{\sigma}_i\hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j\hat{\sigma}_i = 2\delta_{ij},$$

para $i, j = 1, 2, 3$, pero al completar la base con la matriz unidad resulta que esta última combinada con alguna $\hat{\sigma}_i$ no cumple la ecuación (22.19), sino que conmuta con ella. Por lo tanto no podemos identificar las α_i con las matrices de Pauli y debemos buscar un espacio de dimensión mayor. Para esto existe una explicación simple. Como hay dos grados de libertad asociados al espín $1/2$ y dos posibles signos para la energía, para E^2 dada pueden darse cuatro estados diferentes, por lo que se hace necesaria una función de onda de al menos cuatro componentes linealmente independientes; esto significa que las matrices α_μ deberán ser al menos de dimensión 4×4. En el caso más general, para una partícula de espín S se requerirán matrices de dimensión $N\times N$, con $N = 2(2S+1) = 4(S+1/2)$; con S semientero, N es de la forma $N = 4n$, $n = 1, 2, \ldots$. La ecuación de Dirac más simple es así la que tiene

[7] La predicción de la antimateria fue la primera gran predicción de la ecuación de Dirac. La moderna teoría cuántica de campos trata de manera enteramente simétrica a las partículas y las antipartículas, de tal manera que la noción de mar de Dirac resulta obsoleta para ella.

asociadas matrices de rango 4, que corresponden a espín 1/2. Al aceptar que esto es así y poner $\alpha_0 = \beta$, reescribimos la ecuación (22.18) en la forma clásica de Dirac:

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\hbar c\alpha\cdot\nabla\Psi + mc^2\beta\Psi \equiv \hat{H}\Psi. \tag{22.20}$$

Al multiplicar esta ecuación desde la izquierda por β, y tomar en cuenta que $\beta^2 = \alpha_\mu^2 = \mathbb{I}$, como se sigue de la ecuación 22.19, introduciendo cuatro nuevas matrices γ_μ definidas como

$$\gamma_0 = -i\gamma_4 = -i\beta = -i\alpha_0, \quad \gamma_i = -i\beta\alpha_i, \tag{22.21}$$

y dividiendo entre $\hbar c$ queda:[8]

$$(\gamma_0\partial_0 + \gamma_i\partial_i)\,\Psi + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0,$$

que con $\gamma_0\partial_0 + \gamma_i\partial_i = \gamma_\mu\partial_\mu$ se reescribe como

$$\gamma_\mu\partial_\mu\Psi + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0. \tag{22.22}$$

Ésta es la forma más usual y cómoda de la ecuación de Dirac para partícula libre.[9] Como $mc/\hbar$ es un escalar, también $\gamma_\mu\partial_\mu$ debe serlo, de manera que γ_μ es un cuadrivector, y la ecuación resulta explícitamente covariante ante transformaciones de Lorentz. De (22.20) vemos que el hamiltoniano de Dirac

$$\hat{H} = -i\hbar c\alpha\cdot\nabla + \beta mc^2 \tag{22.23}$$

es una matriz de dimensión 4×4, por lo que las funciones Ψ son *biespinores* o *espinores de cuatro componentes*.

Estudiaremos ahora las propiedades de las matrices γ_μ de Dirac.[10] De (22.21) vemos que $\alpha_i = i\beta\gamma_i$; por otra parte, de (22.19) se sigue para $\mu\neq\nu$ que $\alpha_\mu\alpha_\nu = -\alpha_\nu\alpha_\mu$; y al tomar aquí $\mu = i$, $\nu = 0$, con $\alpha_0 = \beta$ obtenemos $\gamma_i\beta = -i\beta\alpha_i\beta = i\beta^2\alpha_i = i\alpha_i$, es decir,

$$\gamma_i\beta = -\beta\gamma_i \tag{22.24}$$

o bien, al usar una vez más (22.21):

$$\gamma_i\gamma_4 + \gamma_4\gamma_i = 0. \tag{22.25}$$

[8] En general, a las matrices γ_α y las derivadas de ellas no las marcamos como operadores en este capítulo, pues no hay riesgo importante de confusión.

[9] Naturalmente, existen variantes de ella en la literatura, que pueden diferir de la notación presente por signos o factores como $\pm i$ en la definición de las matrices fundamentales o de la métrica.

[10] El álgebra completa de Dirac consta de 16 matrices de dimensión 4×4 linealmente independientes; más adelante se introducirán las matrices γ_5 (una, que es pseudoescalar) y $\sigma_{\mu\nu}$ (6, pues son componentes de un tensor antisimétrico), además, obviamente, de la matriz unidad. Las cuatro matrices restantes pueden tomarse como $\gamma_5\gamma_\mu$ (que son las componentes de un pseudo-cuadrivector). Este conjunto es cerrado respecto de la multiplicación y constituye un álgebra de Clifford (o sea, que sus elementos *anticonmutan*). (Un pseudotensor es un tensor cuyas componentes cambian de signo frente a una rotación espacial de 2π.)

Al tomar ahora $\mu = i, \nu = j$, obtenemos

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{ij} = -\beta\gamma_i\beta\gamma_j - \beta\gamma_j\beta\gamma_i = \beta^2[\gamma_i\gamma_j + \gamma_j\gamma_i],$$

es decir

$$\gamma_i\gamma_j + \gamma_j\gamma_i = 2\delta_{ij}. \tag{22.26}$$

Finalmente, para $\mu = \nu = 0$ se obtiene

$$\alpha_0\alpha_0 + \alpha_0\alpha_0 = 2 = 2i\gamma_0 i\gamma_0, \tag{22.27}$$

o bien

$$\gamma_4\gamma_4 + \gamma_4\gamma_4 = 2. \tag{22.28}$$

Las ecuaciones (22.25-22.28) muestran que las matrices γ_μ satisfacen una relación similar a la (22.19):

$$\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu}. \tag{22.29}$$

Una propiedad importante de las matrices γ_μ es que todas ellas son de traza cero. Esto se sigue de inmediato de la ecuación (22.29) con $\nu \neq \mu$, multiplicándola por la izquierda con γ_μ y calculando la traza, lo que da

$$\operatorname{tr}\gamma_\mu^2\gamma_\nu + \operatorname{tr}\gamma_\mu\gamma_\nu\gamma_\mu = 2\operatorname{tr}\gamma_\mu^2\gamma_\nu = 2\delta_{\mu\nu}\operatorname{tr}\gamma_\mu = 0 \quad (\mu \neq \nu).$$

Dado que $\gamma_\mu^2 = 1$ (no suma), se obtiene de aquí que

$$\operatorname{tr}\gamma_\mu = 0 \tag{22.30}$$

para cada μ.

22.2.1. Ecuación de van der Waerden; operador de helicidad

La derivación anterior de la ecuación de Dirac, aunque muy popular, es meramente formal y parece cuestión de accidente el que sea aplicable al electrón. Por ello es conveniente presentar una segunda derivación, en la que el contenido físico de los postulados sea más transparente. Para introducir el espín utilizaremos la sustitución $\mathbf{p}^2 \to (\sigma \cdot \mathbf{p})^2$ empleada con éxito en el caso no relativista (véase la sección 15.2), sólo que ahora será dentro de un contexto relativista; en esta forma se tendrá al final una teoría que contiene por construcción tanto el espín $1/2$ como la relatividad.

Nuestro punto de partida es una vez más la ecuación $E^2/c^2 - \mathbf{p}^2 = m^2c^2$, la que con la sustitución $\mathbf{p}^2 \to (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2$ y la transición a operadores se convierte en

$$\frac{\hat{E}^2}{c^2} - (\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = m^2c^2,$$

que puede reescribirse, aprovechando que $\hat{E}$ conmuta con $\hat{\mathbf{p}}$ y con los operadores de Pauli, en la forma

$$\left(\frac{\hat{E}}{c} - \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right)\left(\frac{\hat{E}}{c} + \hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\right) = m^2c^2.$$

Al usar las expresiones cuánticas para $\hat{E}$ y $\hat{\mathbf{p}}$ y aplicar a un espinor ψ (de dos componentes, naturalmente) se obtiene una ecuación de segundo orden en términos de matrices de dimensión 2×2:

$$(i\hbar\partial_0 + i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla)\,(i\hbar\partial_0 - i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla)\,\psi = m^2c^2\psi. \tag{22.31}$$

Este resultado se conoce como *ecuación de van der Waerden*. Por la manera en que fue derivada esta ecuación debe describir partículas relativistas de espín $1/2$; más aún, vamos a demostrar que no es sino otra forma de la ecuación de Dirac. Para ver esto introducimos la pareja de espinores (de dos componentes) $\phi^{(L)}$ y $\phi^{(R)}$, definidos como sigue:

$$\phi^{(L)} = \psi, \tag{22.32a}$$

$$\phi^{(R)} = \frac{1}{mc}\,(i\hbar\partial_0 - i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla)\,\phi^{(L)}. \tag{22.32b}$$

De aquí y de (22.31) se sigue que estos espinores satisfacen el sistema de ecuaciones

$$(i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla - i\hbar\partial_0)\,\phi^{(L)} = -mc\phi^{(R)}, \tag{22.33a}$$

$$(i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla + i\hbar\partial_0)\,\phi^{(R)} = mc\phi^{(L)}. \tag{22.33b}$$

Cada una de estas ecuaciones tiene dos componentes, de manera que en total tenemos cuatro ecuaciones de primer orden para cuatro funciones, como ocurre con la ecuación de Dirac.

Antes de seguir adelante conviene hacer un breve comentario para fijar el sentido físico de los espinores $\phi^{(R)}$ y $\phi^{(L)}$, que es interesante. Consideramos el caso $m = 0$, lo que desacopla las ecuaciones (22.33):

$$(i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla - i\hbar\partial_0)\,\phi^{(L)} = 0, \tag{22.34a}$$

$$(i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla + i\hbar\partial_0)\,\phi^{(R)} = 0. \tag{22.34b}$$

Al introducir $|\mathbf{p}| = E/c$ con $E > 0$ en la primera ecuación, para eigenestados de E y p se obtiene

$$(\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}+|\mathbf{p}|)\,\phi^{(L)} = 0,$$

es decir,

$$\frac{\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{|\mathbf{p}|}\phi^{(L)} = -\phi^{(L)} \tag{22.35a}$$

y una ecuación similar para $\phi^{(R)}$, con el signo invertido. Al operador

$$\mathfrak{h} = \hat{\sigma}\cdot\frac{\hat{\mathbf{p}}}{|\mathbf{p}|} \tag{22.35b}$$

se le llama *operador de helicidad* y representa la proyección del operador de espín en la dirección del momento; el eigenvalor negativo en la ecuación (22.35a) indica que el espín es antiparalelo a $\mathbf{p}$ y que la helicidad del estado $\phi^{(L)}$ es -1. Análogamente, la solución de la ecuación (22.34b), $\phi^{(R)}$, corresponde al estado de espín paralelo a $\mathbf{p}$ y helicidad $+1$. En resumen, vemos que para $m = 0$ y $S = 1/2$ se tienen dos estados independientes de helicidad, con valores ± 1. Esto se aplica en particular a

los neutrinos, suponiendo que su masa sea nula (que no parece ser el caso, como se supuso durante muchos años). Para partículas masivas los términos de masa mezclan los dos estados de helicidad y, por lo tanto, en general las soluciones que estamos construyendo para partículas con masa son combinaciones lineales de ambos estados de helicidad, o lo que es equivalente, no son eigenestados de helicidad (pero véase el problema ilustrativo 22.4).

Al regresar a las ecuaciones (22.33), si tomamos primero la diferencia y luego la suma de ambas, se obtiene el sistema

$$\begin{aligned} -i\hbar\partial_0\Psi_A - i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla\Psi_B &= -mc\Psi_A, \\ i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla\Psi_A + i\hbar\partial_0\Psi_B &= -mc\Psi_B, \end{aligned}$$

para las funciones $\Psi_A = \phi^{(R)} + \phi^{(L)}$ y $\Psi_B = \phi^{(R)} - \phi^{(L)}$. Las combinaciones lineales que se han hecho para construir las funciones Ψ_A y Ψ_B son claramente arbitrarias, y bien podrían haberse adoptado otras; la observación es importante, pues esta libertad está a la base de la posibilidad de construir diversas representaciones de las matrices de Dirac, como veremos más adelante. Reescribiendo el sistema anterior en forma matricial queda

$$\begin{pmatrix} -i\hbar\partial_0 & -i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla \\ i\hbar\hat{\sigma}\cdot\nabla & i\hbar\partial_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = -mc \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix}. \tag{22.36}$$

Construimos ahora un biespinor (espinor de Dirac) de cuatro componentes como

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^{(R)} + \phi^{(L)} \\ \phi^{(R)} - \phi^{(L)} \end{pmatrix}; \tag{22.37}$$

con él la ecuación (22.36) resulta

$$\left[-i\hbar \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \partial_0 + \hbar \sum_i \begin{pmatrix} \mathbb{O} & -i\hat{\sigma}_i \\ i\hat{\sigma}_i & \mathbb{O} \end{pmatrix} \partial_i \right] \Psi = -mc\Psi,$$

e, introduciendo las matrices 4×4:

$$\gamma_i = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & -i\hat{\sigma}_i \\ i\hat{\sigma}_i & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \quad \gamma_4 = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\mathbb{I} \end{pmatrix}, \tag{22.38}$$

nos queda, tomando en cuenta que $-i\partial_0 = \partial_4$:

$$(\hbar\gamma_4\partial_4 + \hbar\gamma\cdot\nabla)\,\Psi = -mc\Psi,$$

es decir,

$$\left(\gamma_\mu\partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right)\Psi = 0,$$

que es justamente la ecuación de Dirac (22.22).

Las matrices γ_μ han sido escritas aquí directamente en términos de las matrices de Pauli. Si en vez de $\Psi_A = \phi^{(R)} + \phi^{(L)}$ y $\Psi_B = \phi^{(R)} - \phi^{(L)}$ se hubieran introducido otras combinaciones lineales, se habría llegado a una diferente forma para las matrices γ_μ y, por lo tanto, a otra representación de ellas. La representación específica empleada aquí, además de satisfacer la condición (22.29), es hermitiana, como puede verse a partir de su expresión en términos de las matrices de Pauli. Más adelante regresaremos a este punto.

*22.3. Propiedades de la ecuación de Dirac. El *Zitterbewegung*

22.3.1. Adjunta de Dirac y ecuación de continuidad

Al aplicar a la ecuación (22.22) el operador $\gamma_\nu\partial_\nu - mc/\hbar$ por la izquierda, se obtiene

$$\left(\gamma_\nu\partial_\nu - \frac{mc}{\hbar}\right)\left(\gamma_\mu\partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right)\Psi = \left(\gamma_\nu\gamma_\mu\partial_\nu\partial_\mu - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\Psi = 0,$$

que puede escribirse en forma simétrica como

$$\left[\tfrac{1}{2}\left(\gamma_\mu\gamma_\nu + \gamma_\nu\gamma_\mu\right)\partial_\mu\partial_\nu - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right]\Psi = 0.$$

Esta expresión se simplifica con ayuda de (22.29), quedando

$$\left(\Box - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\Psi = 0. \tag{22.39}$$

El operador entre paréntesis actúa sobre cada una de las cuatro componentes del espinor por separado, lo que significa que cada componente de la ecuación de Dirac es solución de la ecuación de Klein-Gordon. Esto no quiere decir, sin embargo, que *cualquier* solución de la ecuación de Klein-Gordon sea apropiada, puesto que el biespinor está constreñido por la ecuación de Dirac.

Dado un espinor Ψ, se define la *adjunta de Dirac* como

$$\overline{\Psi} = \Psi^\dagger\gamma_4 \tag{22.40}$$

o, en forma explícita, con la representación usada de las matrices de Dirac,

$$\overline{\Psi} = (\psi_1^*\psi_2^* - \psi_3^* - \psi_4^*). \tag{22.41}$$

Al escribir la ecuación de Dirac en la forma

$$\gamma_i\partial_i\Psi + \gamma_4\partial_4\Psi + \frac{mc}{\hbar}\Psi = 0$$

y al tomar su adjunta (con $\partial_4^* = -\partial_4$ pues $x_4 = ict$), queda

$$\partial_i\Psi^\dagger\gamma_i - \partial_4\Psi^\dagger\gamma_4 + \frac{mc}{\hbar}\Psi^\dagger = 0.$$

Para recuperarnos del cambio de signo ocurrido en la cuarta componente multiplicamos a la derecha por γ_4, lo que conduce a

$$\partial_i\Psi^\dagger\gamma_i\gamma_4 - \partial_4\Psi^\dagger\gamma_4\gamma_4 + \frac{mc}{\hbar}\Psi^\dagger\gamma_4 = 0.$$

Aprovechamos ahora el hecho de que γ_4 conmuta consigo misma, pero anticonmuta con las γ_i; con esto y reescribiendo el resultado en términos de la adjunta de Dirac, obtenemos

$$-\partial_i\Psi^\dagger\gamma_4\gamma_i - \partial_4\Psi^\dagger\gamma_4\gamma_4 + \frac{mc}{\hbar}\Psi^\dagger\gamma_4 = -\partial_i\overline{\Psi}\gamma_i - \partial_4\overline{\Psi}\gamma_4 + \frac{mc}{\hbar}\overline{\Psi} = 0,$$

lo que nos conduce a la *ecuación adjunta de Dirac,*

$$-\partial_\mu \overline{\Psi}\gamma_\mu + \frac{mc}{\hbar}\overline{\Psi} = 0. \tag{22.42}$$

El primer uso que haremos de este importante resultado es la derivación de la ecuación de continuidad. Para ello multiplicamos la ecuación de Dirac por la izquierda por $\overline{\Psi}$, su adjunta por Ψ por la derecha, y tomamos la diferencia. El resultado

$$\overline{\Psi}\gamma_\mu \partial_\mu \Psi + (\partial_\mu \overline{\Psi})\gamma_\mu \Psi = 0$$

puede escribirse como

$$\partial_\mu(\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi) = 0, \tag{22.43}$$

que tiene la forma de la ecuación de continuidad, $\partial_\mu j_\mu = 0$, si se escoge la densidad de corriente como proporcional a $\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi$. Para que esta expresión tenga el límite no relativista correcto se acostumbra escribir

$$j_\mu = ic\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi \tag{22.44}$$

o sea, al usar $i\gamma_4\gamma_i = \alpha_i$ (véase la ecuación (22.21))

$$j_\mu = (c\Psi^\dagger\alpha\Psi, ic\Psi^\dagger\Psi), \tag{22.45a}$$

donde el primer término en el paréntesis representa la componente espacial $\mathbf{j}$ y el último representa la densidad ρ multiplicada por ic:

$$\rho = \Psi^\dagger\Psi = \psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2 + \psi_3^*\psi_3 + \psi_4^*\psi_4, \tag{22.45b}$$

$$\mathbf{j} = c\Psi^\dagger\alpha\Psi. \tag{22.45c}$$

Este importante resultado muestra que el problema del signo de ρ ha sido resuelto, pues la expresión obtenida para ρ es análoga a la no relativista y corresponde legítimamente a una densidad de partículas, independientemente de su carga, a diferencia de lo que ocurre con la ecuación de Klein-Gordon. La expresión para $\mathbf{j}$ (ecuación (22.45c)) nos reserva una sorpresa, pues muestra que αc desempeña el papel de operador de velocidad para la partícula libre. Puesto que las matrices α_i son las mismas para todos los problemas, cualquiera que sea la energía, y sus eigenvalores son ± 1 (pues de (22.1a) se sigue que $\alpha^2 = \mathbb{I}$), el resultado no deja de ser sorprendente. Más adelante regresaremos a este punto para estudiar su significado. Obsérvese mientras tanto que la expresión para $\mathbf{j}$ es un escalar en el espacio de espín.

Como hemos visto, las matrices γ_μ se escriben en cada caso concreto en una cierta representación. Supongamos ahora que existe otro juego de matrices γ'_μ cuyo anticonmutador también satisface la condición (22.29):

$$\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu}, \quad \{\gamma'_\mu, \gamma'_\nu\} = 2\delta_{\mu\nu}. \tag{22.46a}$$

Para investigar la relación entre ambas representaciones se utiliza el llamado *teorema fundamental de Pauli,* que establece que si los los conjuntos de matrices γ_μ y γ'_μ satisfacen la condición (22.29), existe siempre una matriz $\hat{S}$ no singular que permite pasar de una representación a la otra, o sea que

$$\hat{S}\gamma_\mu\hat{S}^{-1} = \gamma'_\mu. \tag{22.46b}$$

Este teorema (que no vamos a demostrar, pero que se infiere directamente de (22.46a)) permite mostrar la invariancia de la ecuación de Dirac frente al cambio de representación de las matrices γ_μ. En efecto, supóngase que se tiene la ecuación de Dirac en una representación dada, que escribimos como

$$\left(\gamma'_\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right) \Psi' = 0.$$

Con (22.29) y $\hat{S}\hat{S}^{-1} = 1$ se obtiene de aquí, al usar (22.46b),

$$\left(\hat{S}\gamma_\mu \hat{S}^{-1}\partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\hat{S}\hat{S}^{-1}\right) \Psi' = 0,$$

o sea

$$\hat{S}\left(\gamma_\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right) \hat{S}^{-1}\Psi' = 0.$$

Al multiplicar a la izquierda con $\hat{S}^{-1}$ queda

$$\left(\gamma_\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right) \hat{S}^{-1}\Psi' = 0,$$

que al igualar a la ecuación de Dirac conduce a la regla de transformación entre Ψ' y Ψ:

$$\Psi' = \hat{S}\Psi, \quad \Psi'^{\dagger} = \Psi^{\dagger}\hat{S}^{\dagger}. \tag{22.47}$$

Veamos en particular cómo se transforma la corriente. En el sistema primado se tiene

$$j'_\mu = ic\overline{\Psi}'\gamma'_\mu\Psi' = ic\Psi^{\dagger\prime}\gamma'_4\gamma'_\mu\Psi';$$

utilizando (22.47) y suponiendo que las γ_μ son hermitianas en ambos sistemas —para lo cual $\hat{S}$ debe ser unitaria y el resultado es inmediato— se obtiene

$$j'_\mu = ic\Psi^{\dagger}\hat{S}^{-1}\hat{S}\gamma_4\hat{S}^{-1}\hat{S}\gamma_\mu\hat{S}^{-1}\hat{S}\Psi = ic\Psi^{\dagger}\gamma_4\gamma_\mu\Psi = ic\overline{\Psi}\gamma_\mu\Psi = j_\mu,$$

como era de esperarse.

La representación que hemos empleado hasta ahora es la de Dirac-Pauli; para estudiar ésta y otras representaciones y sus relaciones, Dirac introdujo un conjunto de matrices auxiliares σ_i y ρ_i en función de las cuales pueden escribirse las distintas representaciones de manera especialmente conveniente. De la ecuación (22.38) vemos que las matrices γ_μ pueden ser naturalmente escritas en términos de las matrices de Pauli (distinguiremos con una prima cuando sea necesario las matrices 2×2, y seguiremos escribiendo sin primar las de dimensión 4×4; sin embargo no agregaremos la prima a las matrices 2×2 $\mathbb{O}$ o $\mathbb{I}$). El primer juego de matrices auxiliares se define como

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma'_i & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \sigma'_i \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, 3 \tag{22.48}$$

mientras que las matrices ρ_i las definimos como

$$\rho_1 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{I} \\ \mathbb{I} & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \quad \rho_2 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & -i\mathbb{I} \\ i\mathbb{I} & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \quad \rho_3 = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \tag{22.49}$$

Las matrices así definidas tienen las siguientes propiedades:

$$\begin{gathered}\sigma_i^2 = 1; \qquad \rho_i^2 = 1, \\ \rho_i^\dagger = \rho_i, \\ \sigma_i\rho_j = \rho_j\sigma_i, \qquad \rho_i\rho_j = -\rho_j\rho_i; \\ \sigma_i\sigma_j = 2\delta_{ij} - \sigma_j\sigma_i, \quad \forall\, i,j \\ \sigma_i\sigma_j = i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \quad i \neq j.\end{gathered} \tag{22.50}$$

En el espacio de espín las matrices σ_i se comportan como los elementos de un pseudovector tridimensional (como corresponde a un momento angular); el conjunto (σ_i, ρ_1) define un pseudo-cuadrivector, en tanto que ρ_2 es un pseudoescalar y ρ_3 un escalar. En términos de estas matrices auxiliares podemos expresar en forma condensada las representaciones más usadas, de las que damos tres ejemplos.

I. Representación de Dirac-Pauli (la empleada en el texto):[11]

$$\begin{gathered}\alpha_i = \rho_1\sigma_i, \qquad \beta = \rho_3; \\ \gamma_i = \rho_2\sigma_i, \qquad \gamma_4 = \rho_3; \\ \gamma_5 = -\rho_1.\end{gathered} \tag{22.51}$$

II. Representación de Kramers o Weyl:

$$\begin{gathered}\alpha_i = \rho_3\sigma_i, \qquad \beta = \rho_1, \\ \gamma_i = -\rho_2\sigma_i, \qquad \gamma_4 = \rho_1, \\ \gamma_5 = -\rho_3.\end{gathered} \tag{22.52}$$

III. Representación de Majorana:

$$\begin{gathered}\alpha_1 = \rho_3\sigma_1, \qquad \alpha_2 = -\rho_1, \qquad \alpha_3 = \rho_3\sigma_3, \qquad \beta = \rho_3\sigma_2, \\ \gamma_1 = -\sigma_3, \qquad \gamma_2 = \rho_2\sigma_2, \qquad \gamma_3 = \sigma_1, \qquad \gamma_4 = \rho_3\sigma_2, \\ \gamma_5 = \rho_1\sigma_2.\end{gathered} \tag{22.53}$$

Estas representaciones están relacionadas entre sí por transformaciones unitarias. Por ejemplo, la matriz de transformación que lleva de la representación de Dirac-Pauli a la de Kramers es (véase el problema 22.3):

$$\hat{S}_{DP\to K} = \tfrac{1}{\sqrt{2}}\,(\mathbb{I} + i\rho_2)\,\rho_1. \tag{22.54}$$

[11] No usaremos aquí el operador $\gamma_5 \sim \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$, aunque es muy importante en ciertos contextos, como la teoría de partículas elementales.

22.3.2. El espín del electrón

De las derivaciones dadas —particularmente de la de van der Waerden— sabemos que la ecuación de Dirac describe partículas de espín 1/2; sin embargo, es instructivo demostrarlo directamente. Nos limitaremos por simplicidad a la demostración para partícula libre, que es generalizable al caso de un potencial central. Consideremos el hamiltoniano de Dirac

$$\hat{H} = c\alpha \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2$$

y el operador de momento angular orbital

$$\hat{L}_3 = -i\hbar\epsilon_{3ij}x_i\partial_j.$$

El conmutador

$$\left[\hat{H}, \hat{L}_3\right] = \left[c\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}, \hat{L}_3\right] = -i\hbar c(\alpha_1\hat{p}_2 - \alpha_2\hat{p}_1) \tag{22.55}$$

es diferente de cero, y por lo tanto $\hat{L}_3$ no es integral de movimiento. Como en este caso debe existir un operador angular que se conserve necesitamos un operador que complete $\hat{L}_3$ y obtener así la cantidad conservada. Para construirlo usamos (22.50) y (22.51) para calcular

$$\sigma_3\hat{H} = \sigma_3(c\alpha_i\hat{p}_i + \beta mc^2) = c\sigma_3\rho_1\sigma_i\hat{p}_i + \sigma_3\rho_3mc^2 = c\rho_1\sigma_3\sigma_i\hat{p}_i + \rho_3\sigma_3mc^2.$$

Intercambiamos σ_3 y σ_i y usamos las propiedades de conmutación de las matrices σ_i, para obtener (introducimos un factor ${\sigma_3}^2 = 1$ y ponemos $\rho_1\sigma_i = \alpha_i$, $\rho_1\sigma_3 = \alpha_3$, $\rho_3 = \beta$),

$$\begin{aligned}\sigma_3\hat{H} = c\rho_1(2\delta_{3i} - \sigma_i\sigma_3)\hat{p}_i + \rho_3\sigma_3mc^2 &= 2c\rho_1\sigma_3\hat{p}_3\sigma_3 - c\alpha_i\hat{p}_i\sigma_3 + \rho_3\sigma_3mc^2 \\ &= \left[2c\alpha_3\hat{p}_3 - c\alpha_i\hat{p}_i + \beta mc^2\right]\sigma_3.\end{aligned}$$

Como $\beta mc^2 = \hat{H} - c\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}$, queda

$$\sigma_3\hat{H} = \left[2c\alpha_3\hat{p}_3 - 2c\alpha_i\hat{p}_i + \hat{H}\right]\sigma_3 = -2c(\alpha_1\hat{p}_1 + \alpha_2\hat{p}_2)\sigma_3 + \hat{H}\sigma_3,$$

de donde se sigue el conmutador

$$\left[\hat{H}, \sigma_3\right] = 2c(\alpha_1\hat{p}_1 + \alpha_2\hat{p}_2)\sigma_3.$$

Para transformar el lado derecho notamos que $\alpha_1\sigma_3 = \rho_1\sigma_1\sigma_3 = -i\rho_1\sigma_2 = -i\alpha_2$ y $\alpha_2\sigma_3 = i\rho_1\sigma_1 = i\alpha_1$, de manera que

$$\left[\hat{H}, \sigma_3\right] = 2ic(\alpha_1\hat{p}_2 - \alpha_2\hat{p}_1),$$

por lo que obtenemos, al usar la ecuación (22.55):

$$-i\hbar c(\alpha_1\hat{p}_2 - \alpha_2\hat{p}_1) = \left[\hat{H}, \hat{L}_3\right] = -\tfrac{1}{2}\hbar\left[\hat{H}, \sigma_3\right],$$

de donde se sigue de inmediato que

$$\left[\hat{H}, \hat{L}_3 + \tfrac{1}{2}\hbar\sigma_3\right] = 0.$$

Este resultado dice que la cantidad (téngase cuidado en no confundir las componentes j_i de la densidad de corriente con las J_i del momento angular):

$$J_3 = \hat{L}_3 + \hat{S}_3 = \hat{L}_3 + \tfrac{1}{2}\hbar\sigma_3 \tag{22.56a}$$

con

$$\hat{S}_3 = \tfrac{1}{2}\hbar\sigma_3 \tag{22.56b}$$

es integral de movimiento,

$$\left[\hat{H}, \hat{J}_3\right] = 0. \tag{22.57}$$

Hemos demostrado que el operador de espín de la partícula (que se suma a $\mathbf{L}$ para obtener el momento angular total) está dado por $\hat{\mathbf{S}} = (\hbar/2)\sigma$ donde σ es una matriz de Dirac.

En ocasiones es conveniente utilizar *tensores de espín,* que son operadores construidos a partir de las matrices γ_μ que describen el espín del electrón relativista. Para obtenerlos observamos que de $\gamma_i = \rho_2\sigma_i$ y las propiedades (22.50) se sigue que

$$\gamma_1\gamma_2 = \rho_2\sigma_1\rho_2\sigma_2 = \sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3$$

y análogamente

$$\gamma_2\gamma_1 = -i\sigma_3,$$

lo que implica que $\sigma_3 = \frac{1}{2i}(\gamma_1\gamma_2 - \gamma_2\gamma_1)$, o bien que $\sigma_3 = -i\gamma_1\gamma_2$. Se acostumbra escribir estos resultados y sus permutaciones en forma tensorial:

$$\sigma_{\mu\nu} = -\tfrac{1}{2}i(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu), \tag{22.58}$$

o bien

$$\sigma_{\mu\nu} = -i\gamma_\mu\gamma_\nu, \quad \mu \neq \nu, \tag{22.59a}$$

$$\sigma_{\mu\nu} = 0, \qquad \mu = \nu. \tag{22.59b}$$

Las componentes espaciales de estos tensores se identifican con las componentes de espín; el significado de las demás componentes se verá más adelante.

22.3.3. El Zitterbewegung del electrón

Pasamos ahora a analizar algunas propiedades del vector velocidad $\dot{x}_k$ para partícula libre, con objeto de entender mejor el significado de la ecuación (22.45c), $\mathbf{j} = c\Psi^\dagger\alpha\Psi$. Empezamos observando que el conmutador de $\hat{H}$ de partícula libre con $\hat{p}_k$ se anula, por lo que

$$\dot{\hat{p}}_k = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{p}_k\right] = 0,$$

y $\hat{p}_k$ es integral de movimiento en este caso. Sin embargo las cosas son más complicadas para la velocidad, como se aprecia al escribir la ecuación de Heisenberg para x_k,

$$\dot{\hat{x}}_k = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \hat{x}_k\right] = \frac{ic}{\hbar}\sum_i \alpha_i\left[\hat{p}_i, \hat{x}_k\right] = c\sum_i \alpha_i\delta_{ik} = c\alpha_k.$$

Este resultado confirma que αc es el operador de velocidad,

$$\hat{\dot{x}} = c\alpha, \tag{22.60}$$

para cualquier partícula libre. Combinando con la ecuación (22.45c) vemos que podemos escribir

$$\mathbf{j} = \Psi^\dagger \hat{\mathbf{x}} \Psi.$$

Como los eigenvalores de α_i son ± 1, la partícula libre de Dirac se mueve siempre con velocidad absoluta c. Para entender cómo es ésto posible, Schrödinger introdujo el concepto de *Zitterbewegung,* que se refiere a un movimiento vibratorio o de bailoteo muy rápido (con velocidad c) del electrón alrededor de su trayectoria, y que podemos traducir como *tremor*. Veamos cómo se justifica esta idea y cómo se describe el movimiento.

En tanto que las componentes p_k del momento son constantes de movimiento, las $\dot{x}_k$ no lo son (pues están dadas por operadores). Esto sugiere que p_k puede considerarse como el promedio local (sobre tiempos muy breves) de $m\dot{x}_k$; en otras palabras, que $\dot{x}_k$ contiene información más detallada del movimiento instantáneo que p_k, como lo confirmaremos un poco más adelante (véase la ecuación (22.62)). Para explicitar la diferencia entre los operadores p_k y $m\dot{x}_k$, recurrimos una vez más a la ecuación de Heisenberg para α_k y escribimos

$$\dot{\alpha}_k = \frac{1}{c}\ddot{x}_k = \frac{i}{\hbar}\left[\hat{H}, \alpha_k\right] = \frac{2ic}{\hbar}\hat{p}_k - \frac{2i}{\hbar}\alpha_k \hat{H}. \tag{22.61}$$

De aquí y de $[\alpha_i, \alpha_j] \neq 0$, con $\alpha_i \sim \dot{x}_i$, concluimos que las componentes de la velocidad de la partícula libre no conmutan entre sí y no se conservan; es decir, son cantidades fluctuantes. Para estudiar los cambios en la velocidad integramos la ecuación (22.61) para un eigenestado de H y p_k, lo que permite tratar estas cantidades como constantes; la solución es

$$\dot{x}_k = c\alpha_k = \frac{c^2 p_k}{E} + \left(\dot{x}_k(0) - \frac{c^2 p_k}{E}\right) e^{-2iEt/\hbar}, \tag{22.62}$$

y su integral sobre el tiempo da

$$x_k = x_k(0) + \frac{c^2 p_k}{E}t + \frac{i\hbar c}{2E}\left(\frac{\dot{x}_k(0)}{c} - \frac{cp_k}{E}\right) e^{-2iEt/\hbar}. \tag{22.63}$$

Los dos primeros términos representan la solución clásica para la partícula libre relativista y el tercero es un término adicional oscilatorio en el tiempo. La amplitud de estas oscilaciones alrededor de la trayectoria clásica es del orden $\Delta X \sim \hbar c/E$ y depende, por lo tanto, de la energía. Estas oscilaciones constituyen el Zitterbewegung.[12] Para una partícula no muy rápida (al margen del Zitterbewegung), $E \approx mc^2$ y $\Delta X \sim \hbar/mc = \lambda_C$, la longitud de onda de Compton (que es del

[12] La presencia del Zitterbewegung no es un resultado exclusivo de la ecuación de Dirac, sino que se trata de una propiedad de la dinámica relativista (aunque no sea cuántica) cuando está restringida sólo por las constricciones impuestas por el grupo de invariancia de Poincaré. Por lo tanto, el Zitterbewegung debe verse como una predicción relativista para partículas con espín, independientemente de los detalles de la descripción. Una referencia interesante al respecto es G. Salesi, arXiv:quant-ph/0112052 v3.

orden de 10^{-10} cm para el electrón). A tales energías la frecuencia de oscilación del Zitterbewegung es $2E/\hbar \sim 2mc^2/\hbar$, del orden de 10^{21} Hz. El Zitterbewegung es, en consecuencia, un movimiento oscilatorio extraordinariamente rápido alrededor de la trayectoria clásica (relativista) de la partícula libre; son de frecuencia tan elevada estas fluctuaciones que, aunque la velocidad instantánea es c, sólo se detecta la velocidad asociada al desplazamiento promedio, que es $c^2 p_k/E \approx p_k/m$, cualquiera que sea el intervalo de tiempo (practicable) que dure la observación. Sin embargo la existencia del Zitterbewegung tiene efectos observables que pueden reflejarse en el espectro de energías, como se verá más adelante (y como se vio en la sección 15.4, con el término de Darwin).

Si en la ecuación (22.62) promediamos sobre algunos ciclos del tremor (como sucede en la práctica al medir la velocidad o la posición), este último promedia a cero, pero el término clásico no se altera por ser constante, con lo que se obtiene

$$\overline{v_k} = c\overline{\alpha_k} = \frac{c^2}{E} p_k. \tag{22.60b}$$

El resultado confirma lo que se dijo antes y muestra que la relación entre $\overline{v_k}$ y p_k es la relativista ($m\overline{v_k}$ prácticamente igual a p_k para $E \simeq m_0 c^2$). Debe observarse sin embargo que para los estados de energía positiva ($E \geq m_0 c^2 > 0$), $\langle v_k \rangle$ y p_k tienen el mismo sentido, pero que para $E \leq m_0 c^2$ ($E < 0$), estas cantidades tienen *sentidos opuestos*. Desde una perspectiva clásica, con $p = mv$ (que corresponde al límite $E = m_0 c^2$, $p = (m_0 c^2/c^2)v$) el último caso corresponde a tomar la masa m como negativa. Una observación importante adicional es que ΔX decrece con la energía, mientras que la frecuencia del Zitterbewegung crece con ella, lo que significa que para partículas ultrarrelativistas la oscilación ocurre con una frecuencia altísima y amplitud despreciable. En otras palabras, el electrón ultrarrelativista se comporta como partícula puntual, al desvanecerse la estructura efectiva generada por el tremor.

*22.4. Partícula libre

Pasamos ahora a estudiar la solución de la ecuación de Dirac para partícula libre. Proponemos expresar la solución de la ecuación

$$\left(\gamma_\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar}\right) \Psi = 0$$

en términos de ondas planas en la forma

$$\Psi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \psi(\mathbf{r}),$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ es un biespinor. Sustituimos en la ecuación de Dirac escrita en términos de los espinores Ψ_A, Ψ_B (ecuación (22.36)), y cancelamos el factor común temporal, lo que arroja la pareja de ecuaciones acopladas

$$c\sigma' \cdot \mathbf{p} \Psi_B = (E - mc^2)\Psi_A, \tag{22.64a}$$

$$c\sigma' \cdot \mathbf{p} \Psi_A = (E + mc^2)\Psi_B. \tag{22.64b}$$

En el sistema con la partícula en reposo ($\mathbf{p} = 0$) estas ecuaciones se reducen a

$$(E - mc^2)\Psi_A = 0,$$
$$(E + mc^2)\Psi_B = 0.$$

Supongamos primero que $E > 0$. La primera ecuación se cumple con $E = mc^2$ y Ψ_A arbitraria, pero de la segunda ecuación se sigue que Ψ_B debe ser nula. En cambio, si $E < 0$, Ψ_A debe ser igual a cero en tanto que Ψ_B resulta arbitraria, y $E = -mc^2$. Esto nos permite identificar a Ψ_A como el espinor que describe partículas de energía positiva y a Ψ_B como el correspondiente espinor para estados de energía negativa; con ellos pueden formarse los biespinores de Dirac

$$\begin{pmatrix} \Psi_A \\ 0 \end{pmatrix}, \quad E > 0 \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ \Psi_B \end{pmatrix}, \quad E < 0.$$

Al pasar al caso $p \neq 0$, el biespinor toma la forma general $\left(\begin{smallmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{smallmatrix}\right)$. Para $E > 0$, Ψ_A es del orden 1 y se le conoce como la componente "grande", mientras que los elementos de Ψ_B resultan del orden v/c, por lo que se le conoce como la componente "pequeña" (respecto de la anterior); para $E < 0$, Ψ_A y Ψ_B intercambian sus papeles. Este comportamiento queda claro en las ecuaciones (22.68).

Para determinar unívocamente los biespinores es usual exigir que se cumpla alguna condición adicional. El caso más simple consiste en requerir que sean eigenfunciones del operador σ_3, que conmuta con $\hat{H}$ para la partícula en reposo. Sin embargo, como en general $[\hat{H}, \sigma_3] = 2c(\alpha_1\hat{p}_1 + \alpha_2\hat{p}_2)\sigma_3$, la misma consideración se aplica para cualquier valor de p_3 pero con $p_1 = p_2 = 0$ y, en consecuencia, para los eigenestados del operador de helicidad $\sigma \cdot \hat{\mathbf{p}}/|\mathbf{p}| = \sigma_3 p_3/p = \sigma_3$. Por otra parte, de

$$\sigma_3 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \sigma_3 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

se sigue que a $\Psi_A^{(+)} = \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \end{smallmatrix}\right)$ le corresponde el eigenvalor $s_3 = 1$ y a $\Psi_A^{(-)} = \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right)$, el eigenvalor $s_3 = -1$. De manera análoga se construyen las eigenfunciones Ψ_B para energía negativa. Así obtenemos las siguientes eigenfunciones de $\hat{H}$ y σ_3 para $\mathbf{p} = 0$, con $\mathcal{E} = E/|E|$:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2t/\hbar}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2t/\hbar}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{imc^2t/\hbar}, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{imc^2t/\hbar}.$$

$$(\mathcal{E} = 1,\ s_3 = 1) \quad (\mathcal{E} = 1,\ s_3 = -1) \quad (\mathcal{E} = -1,\ s_3 = 1) \quad (\mathcal{E} = -1,\ s_3 = -1) \tag{22.65}$$

Como en los experimentos se tiene $E > 0$, lo que se utiliza en general es la primera pareja de soluciones.

Para estudiar la partícula en movimiento en el sistema de laboratorio podemos proceder de dos maneras equivalentes: aplicamos una transformación de Lorentz

a la solución (22.65), o bien resolvemos directamente las ecuaciones (22.64). Para hacer esto último se propone una solución del tipo

$$\Psi = \begin{pmatrix} u_A(\mathbf{p}) \\ u_B(\mathbf{p}) \end{pmatrix} e^{i(-Et+\mathbf{p}\cdot\mathbf{x})/\hbar},$$

donde u_A y u_B son espinores, y se obtiene mediante sustitución en (22.64):

$$u_A(\mathbf{p}) = \frac{c}{E - mc^2}\sigma' \cdot \hat{\mathbf{p}} u_B(\mathbf{p}), \tag{22.66a}$$

$$u_B(\mathbf{p}) = \frac{c}{E + mc^2}\sigma' \cdot \hat{\mathbf{p}} u_A(\mathbf{p}). \tag{22.66b}$$

Al sustituir una de estas ecuaciones en la otra se obtiene una tercera ecuación que es satisfecha indistintamente por u_A o u_B, lo que indica que existen distintas soluciones cuya selección depende de las condiciones adicionales del problema.[13] Con frecuencia se propone tomar u_A simplemente como

$$u_A = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

que coincide con la solución para partícula libre eigenestado de σ'_3; entonces la segunda solución debe ser

$$u_B(\mathbf{p}) = \frac{c}{E + mc^2}\sigma' \cdot \hat{\mathbf{p}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{22.67}$$

y las componentes de $u_B = \begin{pmatrix} u_B^{(1)}(\mathbf{p}) \\ u_B^{(2)}(\mathbf{p}) \end{pmatrix}$ resultan

$$u_B^{(1)} = \frac{c}{E + mc^2}p_3, \quad u_B^{(2)} = \frac{c}{E + mc^2}(p_1 + ip_2),$$

pues

$$\sigma' \cdot \hat{\mathbf{p}} = \sigma'_1 p_1 + \sigma'_2 p_2 + \sigma'_3 p_3 = \begin{pmatrix} p_3 & p_1 - ip_2 \\ p_1 + ip_2 & -p_3 \end{pmatrix}.$$

Esta solución corresponde a $E > 0$ y proyección de espín positiva (en la dirección del eje Oz); para construir la solución con espín hacia abajo y energía positiva se toma $u_A = \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ 1 \end{smallmatrix}\right)$. Obsérvese que u_A es en efecto grande comparada con u_B para velocidades no relativistas de la partícula y energías positivas (cuando $E + mc^2 \approx 2mc^2$). De manera análoga se obtienen las dos soluciones con energía negativa; en este caso u_A resulta pequeña comparada con u_B. El conjunto final de soluciones es

$$u_1(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ +\dfrac{cp_3}{E + mc^2} \\ +\dfrac{c(p_1 + ip_2)}{E + mc^2} \end{pmatrix}, \quad u_2(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \dfrac{c(p_1 - ip_2)}{E + mc^2} \\ -\dfrac{cp_3}{E + mc^2} \end{pmatrix}, \tag{22.68a}$$

[13] En el problema ilustrativo 22.4 se construyen las soluciones de partícula libre y energía positiva que corresponden a eigenestados de la helicidad.

$$u_3(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} -\dfrac{cp_3}{|E|+mc^2} \\ -\dfrac{c(p_1+ip_2)}{|E|+mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_4(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} -\dfrac{c(p_1-ip_2)}{|E|+mc^2} \\ \dfrac{cp_3}{|E|+mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \qquad (22.68b)$$

Estos espinores son solución de la ecuación

$$(i\gamma_\mu p_\mu + mc)u_r(\mathbf{p}) = 0, \quad r = 1,2,3,4,$$

que es la transformada de Fourier de la ecuación de Dirac para partícula libre. Nótese que cada u_r es una columna de cuatro componentes, y *no* es en general eigenestado de σ_3. Por ejemplo,

$$\sigma_3 u_1 = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dfrac{cp_3}{E+mc^2} \\ -\dfrac{c(p_1+ip_2)}{E+mc^2} \end{pmatrix}$$

es diferente de u_1, a menos que $p_1 + ip_2 = 0$; esto se debe a que $\sigma_3 u_1 = u_1$ sólo cuando el momento del electrón está en la dirección del eje Oz, como ya habíamos notado.

De lo anterior concluimos que existen soluciones de la ecuación de Dirac de partícula libre que son a la vez funciones propias de $\sigma \cdot \hat{\mathbf{n}}$ sólo en dos casos:

I. cuando $\mathbf{p} = 0$,
II. cuando $\hat{\mathbf{n}} = \hat{\mathbf{p}}/|\mathbf{p}|$.

En efecto estas soluciones son eigenfunciones del operador de helicidad, $\mathfrak{h} = \sigma \cdot \hat{\mathbf{p}}/|\mathbf{p}|$ en tales casos. Para comprobarlo basta partir de la relación

$$\left[\hat{H}, \mathbf{a}\cdot\sigma\right] = -2ic\alpha \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \mathbf{a}) \qquad (22.69)$$

y observar que si $\mathbf{p} = 0$ o si $\mathbf{a}$ es paralelo a $\mathbf{p}$, el conmutador se anula (véase el problema 22.9).

Para normalizar la solución de la ecuación de Dirac se escribe

$$u^{(r)\dagger} u^{(r)} = C \qquad (22.70)$$

y se fija la constante C con algún criterio apropiado. Dos de uso frecuente son:

a) Se normaliza a la unidad,

$$C = 1, \quad N = \sqrt{\frac{|E|+mc^2}{2|E|}}. \qquad (22.71a)$$

b) Se escoge

$$C = \frac{|E|}{mc^2}, \quad N = \sqrt{\frac{|E|+mc^2}{2mc^2}}, \qquad (22.71b)$$

para que la normalización sea invariante de Lorentz.

*22.5. Ecuación de Dirac en un campo externo

Pasamos ahora al estudio de la ecuación de Dirac para el caso en el que la partícula se encuentra bajo la acción de un campo electromagnético externo. Si introducimos la regla de acoplamiento minimal (véase la sección 13.5), obtenemos la ecuación de Dirac en presencia de un campo electromagnético:

$$\gamma_\mu \left(\partial_\mu - \frac{ie}{\hbar c} A_\mu \right) \Psi + \frac{mc}{\hbar} \Psi = 0. \tag{22.72}$$

Para transformar esta ecuación necesitamos contar con una generalización relativista de la ecuación (15.10), la que obtenemos como sigue. Reescribimos la ecuación (22.58) en la forma

$$\gamma_\mu \gamma_\nu = \gamma_\nu \gamma_\mu + 2i\sigma_{\mu\nu}$$

y combinamos con $\gamma_\mu \gamma_\nu = -\gamma_\nu \gamma_\mu + 2\delta_{\mu\nu}$, para obtener

$$\gamma_\mu \gamma_\nu = \delta_{\mu\nu} + i\sigma_{\mu\nu}. \tag{22.73}$$

Sea ahora A_μ un operador que conmuta con γ_μ, por lo demás arbitrario; multiplicando (22.73) por $A_\mu B_\nu$ por la derecha podemos escribir:[14]

$$(\gamma_\mu A_\mu)(\gamma_\nu B_\nu) = A_\mu B_\mu + i\sigma_{\mu\nu} A_\mu B_\nu. \tag{22.74a}$$

Por otro lado, intercambiando índices vemos que

$$\sigma_{\mu\nu} A_\mu B_\nu = \sigma_{\nu\mu} A_\nu B_\mu = -\sigma_{\mu\nu} A_\nu B_\mu,$$

en virtud de la antisimetría de $\sigma_{\mu\nu}$. Al combinar ambas expresiones obtenemos

$$\sigma_{\mu\nu} A_\mu B_\nu = \tfrac{1}{2} \sigma_{\mu\nu} (A_\mu B_\nu - A_\nu B_\mu),$$

con lo podemos reescribir la ecuación (22.74a) en una forma más conveniente:

$$(\gamma_\mu A_\mu)(\gamma_\nu B_\nu) = A_\mu B_\nu + \tfrac{1}{2} i\sigma_{\mu\nu} (A_\mu B_\nu - A_\nu B_\mu). \tag{22.74b}$$

Ésta es la generalización buscada. En particular, para $A = B$,

$$(\gamma_\mu A_\mu)^2 = A_\mu A_\mu + \tfrac{1}{2} i\sigma_{\mu\nu} \left[A_\mu, A_\nu \right]. \tag{22.75}$$

Regresando a nuestra tarea aplicamos por la izquierda a la ecuación (22.72) el operador $(\gamma_\nu B_\nu - mc/\hbar)$, con $B_\mu = \partial_\mu - (ie/\hbar c)\, A_\mu$,

$$\left(\gamma_\nu B_\nu - \frac{mc}{\hbar} \right) \left(\gamma_\mu B_\mu + \frac{mc}{\hbar} \right) \Psi = \left[(\gamma_\nu B_\nu)(\gamma_\mu B_\mu) - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi = 0.$$

[14] Productos de la forma $\gamma_\mu B_\mu \equiv \not{B}$, etc., son elementos naturales de un álgebra de Clifford (es decir, de números que anticonmutan), por lo que las ecuaciones (22.74) vendrían a representar el producto de los (cuadri)vectores A y B dentro de tal álgebra. Esto hace especialmente útil a las álgebras de Clifford como una alternativa para considerar el álgebra de la ecuación de Dirac, o, más en general, del espín (de hecho se trata de una generalización del operador $\hat{\sigma}_i \hat{p}_i$ presentado en el capítulo 15).

Aplicamos ahora (22.75), sustituyendo B_μ por su expresión original; el resultado es una ecuación que contiene la de Klein-Gordon más términos adicionales que describen el acoplamiento del tensor de espín de la partícula y el campo externo:

$$\left(\partial_\mu - \frac{ie}{\hbar c}A_\mu\right)^2 \Psi - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\Psi + \tfrac{1}{2}i\sigma_{\mu\nu}\left[\partial_\mu - \frac{ie}{\hbar c}A_\mu, \partial_\nu - \frac{ie}{\hbar c}A_\nu\right]\Psi = 0.$$

El conmutador que aparece en esta expresión puede reescribirse como sigue:

$$[\,,\,] = -\frac{ie}{\hbar c}(\partial_\mu A_\nu + A_\mu\partial_\nu - \partial_\nu A_\mu - A_\nu\partial_\mu) = -\frac{ie}{\hbar c}\left[(\partial_\mu A_\nu) - (\partial_\nu A_\mu)\right] = -\frac{ie}{\hbar c}F_{\mu\nu}:$$

en donde

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} - \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu}$$

es el tensor electromagnético.[15] Al sustituir y multiplicar por $(-i\hbar)^2$, la ecuación anterior toma la forma

$$(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu)^2\Psi + m^2c^2\Psi - \frac{\hbar e}{2c}\sigma_{\mu\nu}F_{\mu\nu}\Psi = 0. \tag{22.76}$$

Este resultado muestra que la ecuación de Dirac para una partícula sujeta a la acción de un campo electromagnético es la generalización relativista de la correspondiente ecuación de Pauli (véanse las ecuaciones (15.26) y subsecuentes). Para aclarar esto y ver en detalle el significado del último término usamos (22.59) y la antisimetría de $F_{\mu\nu}$, lo que nos permite escribir

$$\frac{\hbar e}{4mc}\sigma_{\mu\nu}F_{\mu\nu} = -\frac{i\hbar e}{4mc}\gamma_\mu\gamma_\nu F_{\mu\nu} = -\frac{i\hbar e}{2mc}(\gamma_i\gamma_j F_{ij} + \gamma_i\gamma_4 F_{i4}) =$$

$$= \frac{\hbar e}{2mc}(\sigma_k B_k + i\gamma_i\gamma_4 iE_i),$$

o sea, tomando en cuenta que (véanse las ecuaciones (22.50) y (22.51)) $\gamma_i\gamma_4 = \gamma_i\rho_3 = \rho_2\sigma_i\rho_3 = \rho_2\rho_3\sigma_i = i\rho_1\sigma_i = i\alpha_i$:

$$\frac{\hbar e}{4mc}\sigma_{\mu\nu}F_{\mu\nu} = \frac{\hbar e}{2mc}(\sigma\cdot\mathbf{B} - i\alpha\cdot\mathbf{E}) = \mu_{\text{mag}}\cdot\mathbf{B} + \mu_{\text{eléct}}\cdot\mathbf{E}, \tag{22.77}$$

donde $\mu_{\text{mag}} = -(\hbar e_0/2mc)\,\sigma$ y $\mu_{\text{eléct}} = i\,(\hbar e_0/2mc)\,\alpha$ son, respectivamente, los momentos magnético y eléctrico de Dirac.

Es sumamente interesante comprobar que la ecuación de Dirac predice el valor correcto del momento magnético intrínseco, incluyendo el factor $g = 2$ que tuvimos que poner a mano en la teoría no relativista (*cf.* la ecuación (15.7)). Además, predice un momento eléctrico del electrón, proporcional al operador de velocidad. Como los eigenvalores de σ son del orden de la unidad, en tanto que los de α son del orden de $|\dot{x}|/c$, en el límite no relativista se tiene:

$$|\langle\mu_{\text{mag}}\rangle| \sim \frac{\hbar e_0}{2mc} >> \left|\frac{\langle\dot{x}\rangle}{c}\right| \frac{\hbar e_0}{2mc} \sim |\langle\mu_{\text{eléct}}\rangle|,$$

[15] Recuérdese que $F_{ij} = \varepsilon_{ijk}B_k$, $F_{4i} = iE_i$.

y el término de interacción se reduce a la expresión de Pauli en este límite, como era de esperarse.

Hasta aquí se han obtenido las propiedades del electrón de Dirac de manera natural, sin necesidad de introducir suposiciones *ad hoc,* por lo que se considera que la ecuación de Dirac es una ecuación exacta para un electrón. Sin embargo, en una teoría en segunda cuantización el electrón se acopla también a las fluctuaciones del campo de radiación y, a través de ellas, a sí mismo; es decir, existe una autointeracción de la partícula que contribuye a alterar los parámetros que la caracterizan (masa, carga, etc). Entre los efectos de la autoacción se encuentra la aparición del momento magnético anómalo, contribución que se agrega al momento magnético propio predicho por la teoría de Dirac. Como resultado, el momento magnético total del electrón no es el dado por la teoría de Dirac para una partícula, sino que lleva una corrección y queda dado por (véase la explicación en torno a la ecuación (15.86)):

$$\mu = \mu_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \cdots\right) \tag{22.78}$$

con $\alpha \approx 1/137$. Éste es un importante resultado de la electrodinámica cuántica, aunque por la pequeñez de la corrección es común partir de la ecuación de Dirac para describir al electrón y agregar el momento anómalo como una corrección, de ser necesario. En el caso de los nucleones, en cambio, si bien el momento magnético anómalo es del orden del electrónico, el momento normal es mucho menor (del orden de un milésimo del anterior, por ser $\mu \sim m^{-1}$), por lo que en este caso no puede introducirse el momento magnético anómalo como una mera corrección.

*22.6. Formas aproximadas de la ecuación de Dirac

Vamos a abordar el estudio de las correcciones a la ecuación de Schrödinger (o mejor, de Pauli) predichas por la ecuación de Dirac. Un desarrollo hasta segundo orden en v/c permite derivar los términos provenientes tanto de la relatividad como del espín, mismos que pueden ser tratados entonces como perturbaciones a la ecuación de Pauli, como se hizo en la sección 15.4.

Consideremos un electrón en un campo electromagnético externo; escribimos la función de onda como $\Psi = e^{-iEt/\hbar}\Psi(\mathbf{r})$ y sustituimos en la ecuación (22.72) para obtener el siguiente sistema de ecuaciones para los espinores (véanse las ecuaciones (22.64) con $p_\mu \to p_\mu - eA_\mu/c$):

$$c\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\Psi_B = (E - eA_0 - mc^2)\Psi_A, \tag{22.79a}$$

$$c\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\Psi_A = (E - eA_0 + mc^2)\Psi_B. \tag{22.79b}$$

Al despejar Ψ_B de la segunda ecuación e introducirla en la primera se obtiene una ecuación de segundo orden del tipo de la ecuación de van der Waerden:

$$\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\frac{c^2}{E - eA_0 + mc^2}\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\Psi_A = (E - eA_0 - mc^2)\Psi_A. \tag{22.80}$$

Ésta es una ecuación exacta de Dirac, y es invariante de Lorentz, aunque no explícitamente covariante. En la aproximación no relativista puede considerarse

$E \approx mc^2$ y hacer un desarrollo hasta primer orden en $|v/c|$; con $E_0 = E - mc^2$ y $|E_0 - eA_0| \ll mc^2$, donde E es la energía total, se tiene

$$\frac{c^2}{E - eA_0 + mc^2} = \frac{1}{2m}\frac{2mc^2}{2mc^2 + E_0 - eA_0} = \frac{1}{2m}\left(1 - \frac{E_0 - eA_0}{2mc^2} + \cdots\right). \quad (22.81)$$

Conservando por el momento sólo el primer término $1/2m$, (22.80) se reduce a

$$\frac{1}{2m}\left[\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\right]\left[\sigma' \cdot (\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})\right]\Psi_A = (E_0 - eA_0)\Psi_A,$$

que es la ecuación de Pauli (15.24) para el caso estacionario, con $V = eA_0$. La ecuación de Pauli puede tomarse entonces como la aproximación no relativista a orden más bajo de la ecuación de Dirac. Si además se suprime el espín, la ecuación anterior se reduce a la de Schrödinger. Nótese que este resultado justifica plenamente la sustitución sugerida en el capítulo 15 de $\hat{\mathbf{p}}^2$ por $(\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})^2$ como método para introducir el espín en la teoría de Schrödinger.

Para hacer una aproximación más fina conservamos también el siguiente término del desarrollo en la ecuación (22.81):

$$\frac{c^2}{E - eA_0 + mc^2} \simeq \frac{1}{2m}\left(1 - \frac{E_0 - eA_0}{2mc^2}\right).$$

En ausencia de campo magnético la ecuación (22.80) queda con esta aproximación

$$H'\Psi_A \equiv \left[\frac{1}{2m}(\sigma' \cdot \mathbf{p})\left(1 - \frac{E_0 - V}{2mc^2}\right)(\sigma' \cdot \mathbf{p}) + V\right]\Psi_A = E_0\Psi_A. \quad (22.82)$$

Como la normalización del espinor de Dirac involucra a las dos componentes Ψ_A y Ψ_B, pues está dada por

$$I_N \equiv \int \Psi^\dagger\Psi\, d^3x = \int (\Psi_A^\dagger\Psi_A + \Psi_B^\dagger\Psi_B)\, d^3x = 1,$$

la solución de (22.82) por sí sola no está correctamente normalizada a la unidad y tenemos que corregirla. De la ecuación (22.79b) con $\mathbf{A} = 0$, $E - eA_0 + mc^2 \simeq 2mc^2$ obtenemos la siguiente relación entre Ψ_A y Ψ_B, escrita al orden apropiado de aproximación:

$$\Psi_B = \frac{1}{2mc}\sigma' \cdot \hat{\mathbf{p}}\Psi_A,$$

con ayuda de la cual la condición de normalización se expresa en términos sólo de Ψ_A,

$$I_N = \int \Psi_A^\dagger\left(1 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2}\right)\Psi_A\, d^3x.$$

Esta expresión sugiere que escribamos la Ψ normalizada en la forma $\Psi = \hat{\Omega}\Psi_A$, con lo que se obtiene que

$$\int \Psi^\dagger\Psi\, d^3x = \int \Psi_A^\dagger\hat{\Omega}^\dagger\hat{\Omega}\Psi_A\, d^3x = 1.$$

Al comparar ambas expresiones vemos que basta poner $\hat{\Omega} = 1 + \hat{\mathbf{p}}^2/8m^2c^2$ para que la Ψ quede debidamente normalizada.

Reescribimos ahora la ecuación (22.82) en la forma de Schrödinger con la Ψ normalizada, $H'\hat{\Omega}^{-1}\Psi = E_0\hat{\Omega}^{-1}\Psi$, y multiplicándola a la izquierda por $\hat{\Omega}^{-1}$ obtenemos

$$\hat{\Omega}^{-1}H'\hat{\Omega}^{-1}\Psi = E_0\left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{4m^2c^2}\right)\Psi,$$

resultado al que podemos dar la forma de una ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi \equiv \left(\hat{\Omega}^{-1}H'\hat{\Omega}^{-1} + \frac{E_0}{4m^2c^2}\hat{\mathbf{p}}^2\right)\Psi = E_0\Psi, \tag{22.83}$$

con lo que obtenemos el hamiltoniano efectivo en este orden de aproximación. Para nuestros propósitos presentes basta desarrollar esta expresión hasta segundo orden en $|v/c|$, con lo que se obtiene

$$\begin{aligned} H &= \frac{E_0}{4m^2c^2}\hat{\mathbf{p}}^2 + \left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \\ &\quad \times \left[\frac{1}{2m}(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\left(1 - \frac{E_0 - V}{2mc^2}\right)(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}) + V\right]\left(1 - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{8m^2c^2}\right) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{8m^2c^2}\left\{\hat{\mathbf{p}}^2, E_0 - V\right\} - \frac{1}{4m^2c^2}(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})(E_0 - V)(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}). \end{aligned}$$

Si empleamos la identidad (donde $\{,\}$ es un anticonmutador):

$$\{A^2, B\} - 2ABA = [A, [A, B]]$$

y tomamos $A = \sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}(A^2 = \hat{\mathbf{p}}^2)$ y $B = E_0 - V$, se obtiene

$$\begin{aligned} \{\hat{\mathbf{p}}^2, E_0 - V\} - 2(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})(E_0 - V)(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}) &= [\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}, [\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}, E_0 - V]] \\ &= -[\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}, [\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}, V]] \\ &= -i\hbar e\,[\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}, \sigma\cdot\mathbf{E}] \\ &= -e\hbar^2\nabla\cdot\mathbf{E} - 2\hbar e\sigma\cdot(\mathbf{E}\times\hat{\mathbf{p}}) \end{aligned}$$

(se escribió $\nabla V = -e\mathbf{E}$), lo que, sustituido en el hamiltoniano, da

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla\cdot\mathbf{E}) - \frac{\hbar e}{4m^2c^2}\sigma\cdot(\mathbf{E}\times\hat{\mathbf{p}}). \tag{22.84}$$

Vemos que la teoría de Dirac predice tres términos de corrección a la teoría de Schrödinger, que coinciden con los que se obtuvieron en la sección 15.4:

I. el término $\hat{H}_1 = -\hat{\mathbf{p}}^4/8m^3c^2$ es la corrección relativista a la energía cinética, ecuación (15.51);
II. el segundo término,

$$\hat{H}_2 = -\frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla\cdot\mathbf{E}) = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla\cdot\nabla V = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2 V$$

es el término de Darwin, ecuación (15.52), debido al zitterbewegung del electrón, como se vio en la sección 15.4;

III. el último término

$$\hat{H}_3 = -\frac{\hbar e}{4m^2c^2}\sigma\cdot(\mathbf{E}\times\hat{\mathbf{p}}) = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\sigma\cdot(\nabla V)\times\hat{\mathbf{p}}$$

representa el acoplamiento del movimiento orbital con el espín, ecuación (15.54). Con esto, las correcciones a la ecuación de Schrödinger estudiadas en la sección 15.4 quedan plenamente justificadas.

En la sección 15.4 interpretamos el término de Darwin dado por $\hat{H}_2$ como resultado del zitterbewegung del electrón, pero aquí ha aparecido como resultado del acoplamiento del momento eléctrico del electrón al campo eléctrico $\mathbf{E} = -e^{-1}\nabla V$ generado por el movimiento orbital. Esto permite identificar el origen del momento eléctrico del electrón en el Zitterbewegung. Como una verificación semicuantitativa de esta correspondencia, podemos escribir sucesivamente las siguientes equivalencias aproximadas:

$$\frac{\hbar e}{2mc}(-i\alpha\cdot\mathbf{E}) \approx -i\frac{\hbar e}{2mc^2}(\dot{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{E}) \approx -i\frac{\hbar e}{2m^2c^2}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{E}) \approx -\frac{\hbar^2 e}{2m^2c^2}(\nabla\cdot\mathbf{E})$$
$$\approx \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\nabla^2 V\right),$$

lo que equivale a $\hat{H}_2$ hasta un factor numérico del orden de la unidad. De esta manera, el término de Darwin lo podemos interpretar sea como efecto directo del Zitterbewegung (como se hizo en el capítulo 15), sea como la corrección relativista $\mu_{\text{eléct}}\cdot\mathbf{E}$ al término $\mu\cdot\mathbf{B}$. En ocasiones esta correspondencia se lleva más lejos, pues considerando que no hay razón para limitarla a las correcciones, se propone que el propio momento magnético (y por lo tanto el espín del electrón) se debe al Zitterbewegung.

*22.7. Solución exacta del problema central

Hemos visto que la teoría relativista contiene la contribución del operador $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$, pero que este operador no es integral de movimiento en la teoría de Dirac. Para separar las variables angulares de la radial y obtener una solución exacta de la ecuación de Dirac conviene entonces construir un operador similar al del acoplamiento espín-órbita, pero que sí esté asociado a un invariante del sistema. El método que emplearemos a continuación para realizar esta separación puede aplicarse a cualquier problema central.

En vez del operador no relativista $\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ conviene utilizar el operador $\hat{K} = \beta(\sigma\cdot\hat{\mathbf{L}}+\hbar)$, que además de conmutar con el hamiltoniano para problemas centrales, conmuta con $\hat{\mathbf{J}}$,

$$\left[\hat{\mathbf{J}},\hat{K}\right] = 0, \quad \left[\hat{H},\hat{K}\right] = 0, \tag{22.85a}$$

y tiene como cuadrado

$$\hat{K}^2 = (\sigma\cdot\hat{\mathbf{L}}+\hbar)^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 + \tfrac{1}{4}\hbar^2. \tag{22.85b}$$

(Este resultado se obtiene con facilidad utilizando la ecuación (22.88) más adelante y la regla de conmutación $\hat{\mathbf{L}}\times\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{i}\hbar\hat{\mathbf{L}}$.) Por lo tanto, al escribir los eigenvalores

de K como $-\hbar k$, o sea $\hat{K}\Psi = -\hbar k\Psi$, se obtiene $k^2 = j(j+1) + 1/4$, de donde se sigue que:

$$k = \pm(j + \tfrac{1}{2}). \tag{22.86}$$

El operador $\hat{K}$ puede escribirse en términos de las matrices de Pauli en la forma

$$\hat{K} = \beta(\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar) = \begin{pmatrix} \sigma' \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\sigma' \cdot \hat{\mathbf{L}} - \hbar \end{pmatrix},$$

por lo que al hacer actuar $\hat{K}$ sobre el biespinor $\Psi = \binom{\Psi_A}{\Psi_B}$, se obtiene la pareja de ecuaciones de eigenvalores (en adelante todas las matrices son de dimensión 2×2):

$$(\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar)\Psi_A = -\hbar k \Psi_A \tag{22.87a}$$

$$(\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar)\Psi_B = \hbar k \Psi_B. \tag{22.87b}$$

Dado que para potencial central el hamiltoniano de Dirac conmuta con $\hat{\mathbf{J}}$, los espinores Ψ_A y Ψ_B corresponden a un estado con $\hat{\mathbf{J}}^2$ y $\hat{J}_3$ bien definidos,

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \Psi_{A,B} = \hbar^2 j(j+1)\Psi_{A,B}, \qquad \hat{J}_3 \Psi_{A,B} = \hbar m_j \Psi_{A,B}.$$

En cambio, $\hat{\mathbf{L}}^2$ no conmuta con $\hat{H}$, pero como

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hbar\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} - \tfrac{3}{4}\hbar^2, \tag{22.88}$$

resulta que Ψ_A y Ψ_B por separado son eigenvectores de $\hat{\mathbf{L}}^2$ con respectivos eigenvalores $\hbar^2 L_A(L_A+1)$ y $\hbar^2 L_B\,(L_B+1)$, tales que $|L_A - L_B|^2 = \hbar^2$. Introduciendo (22.88) en la ecuación (22.87a) se obtiene

$$(\sigma \cdot \hat{\mathbf{L}} + \hbar)\Psi_A = \hbar\left[j(j+1) - l_A(l_A+1) + \tfrac{1}{4}\right]\Psi_A = -\hbar k \Psi_A,$$

y queda

$$-k = j(j+1) - l_A(l_A+1) + \tfrac{1}{4}. \tag{22.89a}$$

De manera análoga para Ψ_B se obtiene

$$k = j(j+1) - l_B(l_B+1) + \tfrac{1}{4}. \tag{22.89b}$$

Si de acuerdo con la ecuación (22.86) se toma $k = j + 1/2$, la solución de este sistema es $l_A = j + 1/2$, $l_B = j - 1/2$. En cambio para $k = -(j + 1/2)$, el sistema da $l_A = j - 1/2$, $l_B = j + 1/2$. Estos resultados sugieren escribir la parte angular de la función de onda de Dirac como *espinores esféricos* (una combinación de productos de eigenfunciones orbitales y espinoriales) con j, l y m_j dadas. De acuerdo con la teoría de acoplamiento angular estudiada en el capítulo 12 podemos escribir

$$\mathcal{Y}_{jl}^{m_j} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} Y_l^{m_j - 1/2} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} Y_l^{m_j + 1/2}. \tag{22.90}$$

Estos espinores esféricos son eigenfunciones de $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2$ y $\hat{J}_3$:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 \mathcal{Y}_{jl}^{m_j} = \hbar^2 j(j+1)\mathcal{Y}_{jl}^{m_j} = (\hat{\mathbf{L}} + \tfrac{1}{2}\hbar\sigma)^2 \mathcal{Y}_{jl}^{m_j}, \tag{22.91a}$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \mathcal{Y}_{jl}^{m_j} = \hbar^2 l(l+1)\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}, \tag{22.91b}$$

$$\hat{J}_3 \mathcal{Y}_{jl}^{m_j} = \hbar m_j \mathcal{Y}_{jl}^{m_j}. \tag{22.91c}$$

Por su valor didáctico determinaremos los coeficientes Clebsch-Gordan que intervienen en la ecuación (22.90) paso a paso. Con ayuda de (22.88) la ecuación (22.91a) puede reescribirse en la forma

$$\sigma\cdot\hat{\mathbf{L}}\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}=\hbar\left[j(j+1)-l(l+1)-\tfrac{3}{4}\right]\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}\equiv\hbar q\mathcal{Y}_{jl}^{m_j} \tag{22.92}$$

con $q=j(j+1)-l(l+1)-{}^3\!/_4$, o explícitamente en términos de las componentes de $\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}$,

$$\begin{pmatrix}\hat{L}_3 & \hat{L}_1-i\hat{L}_2\\ \hat{L}_1+i\hat{L}_2 & -\hat{L}_3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}aY_l^{m_j-1/2}\\ bY_l^{m_j+1/2}\end{pmatrix}=\hbar q\begin{pmatrix}aY_l^{m_j-1/2}\\ bY_l^{m_j+1/2}\end{pmatrix},$$

o sea

$$a\hat{L}_3Y_l^{m_j-1/2}+b(\hat{L}_1-i\hat{L}_2)Y_l^{m_j+1/2}=\hbar qaY_l^{m_j-1/2}, \tag{22.93a}$$

$$-b\hat{L}_3Y_l^{m_j+1/2}+a(\hat{L}_1+i\hat{L}_2)Y_l^{m_j-1/2}=\hbar qbY_l^{m_j+1/2}. \tag{22.93b}$$

Tomando en cuenta que

$$\hat{L}_3Y_l^m=\hbar mY_l^m,$$

$$(\hat{L}_1\pm i\hat{L}_2)Y_l^m=\hbar\sqrt{l(l+1)-m(m\pm1)}Y_l^{m\pm1},$$

se obtiene el sistema de ecuaciones algebraicas

$$\begin{aligned}(m_j-\tfrac{1}{2}-q)a+br&=0,\\ ar-(m_j+\tfrac{1}{2}+q)b&=0,\end{aligned} \tag{22.94}$$

donde $r=\sqrt{l(l+1)-(m_j-{}^1\!/_2)(m_j+{}^1\!/_2)}$. El determinante de este sistema se anula sólo si $q(q+1)=l(l+1)$, es decir, si $q=l$ o $q=-(l+1)$. Tomemos inicialmente $q=l$; entonces $(q+1)^2=(l+1)^2=(j+{}^1\!/_2)^2$, es decir $j=l+{}^1\!/_2$ y la solución del sistema (22.94) normalizada con $|a|^2+|b|^2=1$ da

$$a=\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}},\quad b=\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}. \tag{22.95}$$

El correspondiente espinor esférico resulta

$$\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}=\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}Y_l^{m_j-1/2}+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}Y_l^{m_j+1/2}. \tag{22.96a}$$

En cambio para $q=-(l+1)$ se tiene $j=l-{}^1\!/_2$ y queda

$$\mathcal{Y}_{jl}^{m_j}=-\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}Y_l^{m_j-1/2}+\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}Y_l^{m_j+1/2}. \tag{22.96b}$$

Una comparación con los coeficientes de Clebsch-Gordan dados en el cuadro 12.1 muestra que basta hacer ahí $j_1\to l$ para recuperar los presentes resultados.

Ahora estamos en condiciones de separar las partes angular y radial de la ecuación de Dirac. Para ello basta escribir $\Psi = \left(\begin{smallmatrix}\Psi_A\\ \Psi_B\end{smallmatrix}\right)$ con los espinores Ψ_A y Ψ_B proporcionales a los correspondientes espinores esféricos $\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A}$ y $\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_B}$:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(r)\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A} \\ if(r)\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_B} \end{pmatrix}, \tag{22.97}$$

donde se ha permitido que los coeficientes sean funciones de r. Al introducir este biespinor en la ecuación de Dirac se obtiene el sistema

$$c\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}\Psi_B = (E - V - mc^2)\Psi_A, \tag{22.98a}$$
$$c\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}\Psi_A = (E - V + mc^2)\Psi_B. \tag{22.98b}$$

Ahora es necesario encontrar el efecto de $\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}$ sobre Ψ_A y Ψ_B. Para ello usamos la ecuación (15.10) para escribir

$$\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}} = \frac{(\sigma\cdot\mathbf{r})(\sigma\cdot\mathbf{r})}{r^2}(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}) = \frac{(\sigma\cdot\mathbf{r})}{r^2}(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}} + i\sigma\cdot\mathbf{r}\times\hat{\mathbf{p}}) = \frac{\sigma\cdot\mathbf{r}}{r^2}(\mathbf{r}\cdot\hat{\mathbf{p}} + i\sigma\cdot\hat{\mathbf{L}}). \tag{22.99}$$

Por otra parte, de la ecuación (22.87a) se tiene que

$$\sigma\cdot\hat{\mathbf{L}}\Psi_A = -\hbar(k+1)\Psi_A,$$

por lo que

$$(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\Psi_A = \frac{\sigma\cdot\mathbf{r}}{r^2}\left(-i\hbar r\frac{\partial}{\partial r} - i\hbar(k+1)\right)\Psi_A,$$

o, sustituyendo $\Psi_A = g\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A}$ de (22.97) en el lado derecho:

$$(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\Psi_A = -i\hbar\frac{\sigma\cdot\mathbf{r}}{r^2}\left(r\frac{dg}{dr} + (k+1)g\right)\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A}. \tag{22.100}$$

De la expresión general para los espinores esféricos puede demostrarse que (véase el problema 22.6):

$$\frac{\sigma\cdot\mathbf{r}}{r}\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_{A,B}} = -\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_{B,A}}, \tag{22.101}$$

con lo cual la ecuación (22.100) queda

$$(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\Psi_A = i\hbar\left(\frac{dg}{dr} + (k+1)\frac{g}{r}\right)\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_B}. \tag{22.102a}$$

De manera análoga se obtiene para Ψ_B

$$(\sigma\cdot\hat{\mathbf{p}})\Psi_B = -\hbar\left(\frac{df}{dr} - (k-1)\frac{f}{r}\right)\mathcal{Y}^{m_j}_{jl_A}. \tag{22.102b}$$

Estos dos resultados introducidos en las ecuaciones (22.98) permiten eliminar las funciones angulares, quedando una pareja de ecuaciones para la dependencia radial,

$$-\hbar cf' + \frac{\hbar c(k-1)}{r}f = (E - V - mc^2)g, \tag{22.103a}$$
$$\hbar cg' + \frac{\hbar c(k+1)}{r}g = (E - V + mc^2)f. \tag{22.103b}$$

Este sistema puede ser resuelto en principio para cualquier potencial central, con lo que se completa la solución de la ecuación de Dirac en cada caso.

Para avanzar en la solución del problema del átomo de H, debemos resolver el sistema de ecuaciones (22.103); con este fin eliminamos una de las dos funciones (digamos, $g(r)$) derivando la primera de las ecuaciones respecto de r y eliminando g y g' entre ellas, con lo que se obtiene

$$f'' + \frac{2}{r}f' + \left(\frac{V'}{E - V - mc^2}\right) f' + \left[-\frac{(k-1)k}{r^2} + \frac{(E-V)^2 - m^2c^4}{\hbar^2 c^2} - \frac{k-1}{r}\frac{V'}{E - V - mc^2}\right] f = 0.$$

Para el caso del potencial coulombiano, la solución puede obtenerse en forma cerrada comparando esta ecuación con la (22.12) obtenida para la ecuación de Klein-Gordon. La comparación conduce al siguiente resultado exacto para los niveles de energía (incluida la energía propia y con $n = k + l + 1$):

$$E_{nj} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \dfrac{\alpha^2 Z^2}{\left[n - j - \dfrac{1}{2} + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}\right]^2}}}. \tag{22.104}$$

Es interesante comparar esta expresión con la que se obtiene de la ecuación de Klein-Gordon (22.14) con $k = k_{KG}$, en la que j toma el lugar de k por la ausencia del espín del electrón (véase la ecuación (22.87) con $k = k_D$; la correspondencia es $k_{KG} + 1/2 \to k_D + 1/2 + (l - j)$). Un desarrollo del resultado anterior en potencias de $Z\alpha$ da

$$E_{nj} = mc^2 \left[1 - \frac{Z^2\alpha^2}{2n^2} - \frac{Z^4\alpha^4}{2n^4}\left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) + \cdots\right]. \tag{22.105}$$

El primer término después de la masa propia representa la energía de Schrödinger; el segundo coincide con la corrección que derivamos del tratamiento aproximado de la ecuación de Dirac, ecuación (15.76), y difiere de la (22.15) derivada de la ecuación de Klein y Gordon por la sustitución de l por j. Está claro que esta expresión aproximada es válida sólo cuando $k^2 > Z^2\alpha^2$, o sea para átomos ligeros, o estados muy excitados de átomos pesados. Como se había ya anunciado, la solución (22.105) predice el rompimiento de la degeneración respecto de j, pero no respecto de l. En los problemas ilustrativos se estudian otros problemas centrales con la teoría de Dirac.

Problemas ilustrativos

Problema ilustrativo 22.1. *Determine los coeficientes de reflexión y transmisión para un haz de electrones relativistas que incide por la izquierda con energía $E > 0$ sobre el potencial escalón ($V_0 > 0$):*

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ V_0, & x > 0. \end{cases}$$

Ponga especial atención al caso $V_0 > E + mc^2$, que conduce a la paradoja de Klein.

Solución. Para $x < 0$ hay una onda incidente $\psi_i(x,t)$ y una reflejada, $\psi_r(x,t)$; para $x > 0$ hay sólo la onda transmitida $\psi_t(x,t)$. Estas funciones son

$$\psi_i(x,t) = u_i e^{i(p_0 x - Et)/\hbar}, \tag{1a}$$

$$\psi_r(x,t) = u_r e^{i(-p_0 x - Et)/\hbar}, \tag{1b}$$

$$\psi_t(x,t) = u_t e^{i(px - Et)/\hbar}, \tag{1c}$$

en donde las u son matrices columna de cuatro elementos y

$$E^2 = c^2 p_0^2 + m^2 c^4, \qquad (E - V_0)^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4. \tag{2}$$

De la ecuación (22.68) se sigue que podemos escribir, suponiendo que inciden sólo electrones con espín "hacia arriba",

$$u_i = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \eta_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad u_r = b \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -\eta_0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad u_t = d \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \eta \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3}$$

donde

$$\eta_0 = \frac{cp_0}{E + mc^2}, \quad \eta = \frac{cp}{E - V_0 + mc^2}. \tag{4}$$

La condición de continuidad de la función de onda en $x = 0$, $u_i + u_r = u_t$ conduce al sistema de ecuaciones

$$a + b = d, \quad (a - b)\,\eta_0 = d\eta,$$

de donde se sigue para los coeficientes de reflexión y transmisión

$$R = 1 - T = \left|\frac{b}{a}\right|^2 = \left|\frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 + \eta}\right|^2 = \left|\frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}\right|^2, \tag{5}$$

$$\zeta = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{p}{p_0}\frac{E + mc^2}{E - V_0 + mc^2} = \sqrt{\frac{(E + mc^2)\,(E - mc^2 - V_0)}{(E - mc^2)\,(E + mc^2 - V_0)}}. \tag{6}$$

Es particularmente interesante analizar los siguientes casos, para E fija.

a) $0 \le V_0 < E - mc^2$. De la ecuación (6) se sigue que ζ pasa de 1 a 0 entre estos límites, y con ello R pasa de 0 a 1, es decir, de transmisión total a reflexión total. Para los valores intermedios de V_0 hay transmisión y reflexión parciales.

b) $E - mc^2 < V_0 < E + mc^2$. De (6) se sigue que ζ es imaginaria pura entre estos límites, por lo que, poniendo $\zeta = i\rho$, con ρ real, se obtiene

$$R = \left|\frac{1 - i\rho}{1 + i\rho}\right|^2 = 1, \tag{7}$$

es decir, reflexión total y nula transmisión. Como p también es imaginaria, poniendo $p = i\,|p|$, $|p| = mc\sqrt{1 - \left(\frac{E - V_0}{mc^2}\right)^2}$ se obtiene que la onda transmitida es evanescente:

$$\psi_t(x,t) = u_t e^{(-|p|x - iEt)/\hbar}.$$

$|p|$ alcanza su máximo valor mc para $E = V_0$. La penetración es mínima en este caso y las partículas que alcanzan a penetrar son eficazmente reflejadas.

c) $V_0 > E + mc^2$. Este caso es bastante más complicado de analizar, al grado de que en la literatura se encuentran dos soluciones diferentes (y contradictorias). Veremos a continuación de manera esquemática ambas propuestas (que denotaremos con c′ y c″, respectivamente). En esta región el momento p vuelve a ser real, como en a), pero con $E - V_0 < -mc^2 < 0$, es decir,

$$E - V_0 = -c\sqrt{p^2 + m^2c^2}.$$

c′) La velocidad de grupo de las partículas transmitidas es

$$v = \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{c^2}{E - V_0}p. \tag{8}$$

Como el coeficiente que afecta a p es negativo, la velocidad v y el momento p de las partículas del haz están en direcciones opuestas. Al estudiar el Zitterbewegung vimos que esto es señal de que las partículas se encuentran en un estado de energía negativa. En otras palabras, el electrón puede penetrar la barrera con $V_0 > E + mc^2$, pero haciendo una transición a un estado con energía negativa. Concluimos que para $V_0 \leq E - mc^2$ la transmisión en la región $x > 0$ se debe a partículas en un estado de energía positiva, mientras que para $V_0 > E + mc^2$, es la transición a estados de energía negativa en la región $x > 0$ lo que permite la transmisión. Vemos que en este caso no es posible dejar simplemente de lado los estados de energía negativa, como se haría en un contexto clásico, pues la interacción, cuando es suficientemente intensa o abrupta, puede producir transiciones a tales estados.
Como en este caso el denominador en la penúltima igualdad de (6) es negativo debemos poner $\zeta = -|\zeta|$, con lo que se obtiene

$$R = 1 - T = \left(\frac{1 + |\zeta|}{1 - |\zeta|}\right)^2 > 1. \tag{9}$$

Este sorprendente resultado constituye la *paradoja de Klein*. Se le puede interpretar considerando que los electrones que inciden sobre la barrera desde la izquierda poseen suficiente energía como para inducir la producción de pares electrón-positrón, extraídos del mar de Dirac;[16] los electrones adicionales refuerzan la corriente reflejada, por lo que el coeficiente de reflexión resulta mayor que 1, mientras que los positrones (estados de energía negativa) constituyen la corriente transmitida (lo que explica el signo negativo del coeficiente de transmisión). Sin embargo, como estos fenómenos no están incluidos en la teoría de Dirac en primera cuantización, no puede considerarse que la teoría expuesta sea rigurosa y satisfactoria, pues nos hemos visto obligados a recurrir a argumentos de la teoría de campo de Dirac, es decir, a su versión en segunda cuantización.

[16] Como $E > m_0c^2$ resulta que $V_0 > E + m_0c^2 > 2m_0c^2$. Los estados de energía negativa tienen energía comprendida en $(-\infty, V_0 - m_0c^2)$, mientras que para los de energía positiva se tiene $E > m_0c^2$. Para que exista una zona de traslapo, y la energía positiva de las partículas en $x < 0$ pueda ser igual a la energía negativa de las partículas en $x > 0$, basta que $V_0 - m_0c^2 > m_0c^2$, es decir, que $V_0 > 2m_0c^2$. Cualquier energía en la región $m_0c^2 < E < V_0 - m_0c^2$ puede ser común a ambas soluciones, sólo que para las partículas de la izquierda (electrones) es positiva ($E > m_0c^2$), y negativa (positrones) para las de la derecha ($E < -m_0c^2 + V_0$).

c″) En la segunda respuesta se objeta la conclusión extraída de la ecuación (8). Como la velocidad de grupo describe el movimiento del paquete y no hay paquete que se propaga hacia la izquierda en la región $x > 0$, la ecuación (8) muestra que *debe* tomarse $p < 0$, lo que es consistente con la ecuación (2). Esta condición no está incluida en la ecuación de Dirac, sino que resulta de las condiciones de frontera. Con esta selección $0 \leq \zeta \leq 1$ y $R \leq 1$, con lo que desaparece la paradoja. Los electrones no reflejados entran a la barrera pasando a un estado de energía negativa y viajando con velocidad de grupo

$$v = c\sqrt{1 - \left(\frac{mc^2}{V_0 - E}\right)^2},$$

comprendida entre 0 (para $V_0 = E + mc^2$) y c (para $V_0 \to \infty$).

Problema ilustrativo 22.2. *Construya una transformación que permita escribir las soluciones de la ecuación de Dirac para partícula libre en la forma* $\Psi_+ = \left(\begin{smallmatrix}\Psi_A\\0\end{smallmatrix}\right)$ *si la energía es positiva y* $\Psi_- = \left(\begin{smallmatrix}0\\\Psi_B\end{smallmatrix}\right)$ *si la energía es negativa (*Ψ_A *y* Ψ_B *son espinores de dos componentes).*

Solución. Que el problema debe tener solución se sigue al observar que para *cada* energía $E = \pm\sqrt{m^2c^4 + \mathbf{p}^2c^2}$ se requerirán sólo dos estados de espín, por lo que dos de las funciones del biespinor de Dirac pueden considerarse redundantes. El hamiltoniano de Dirac $\hat{H} = c\alpha_i\hat{p}_i + \beta mc^2$ mezcla las componentes grandes y pequeñas porque las matrices α_i tienen la forma no diagonal $\left(\begin{smallmatrix}\mathbb{O} & \mathbb{A}'\\ \mathbb{B}' & \mathbb{O}\end{smallmatrix}\right)$ en términos de matrices de Pauli; β es de la forma $\left(\begin{smallmatrix}\mathbb{A}'' & \mathbb{O}\\ \mathbb{O} & \mathbb{B}''\end{smallmatrix}\right)$, siempre en la representación de Pauli. A las primeras se les llama *impares* y *pares* a las que tienen la forma de la segunda; son matrices pares $\mathbb{I}$, β, σ_i, $\beta\sigma_i$ y son impares α_i, $\beta\alpha_i$, γ_5 y $\beta\gamma_5$. Es claro que para eliminar dos componentes superfluas basta obtener una transformación que contenga sólo matrices pares o impares. En efecto las matrices impares conectan las componentes grandes con las pequeñas, o bien, las soluciones de energía positiva con la de energía negativa, por lo que para obtener una solución de una sola partícula (y separar los estados de energía positiva y negativa) es necesario pasar a una descripción en que estas componentes no se mezclen. En particular, esto se logra pasando a una descripción en que el hamiltoniano sea par.

Sea $\hat{U} = e^{i\hat{S}}$ el operador que realiza la transformación buscada, con $\hat{S}$ hermitiano y $\hat{U}$ unitario,

$$\Psi \to \Phi = e^{i\hat{S}}\Psi, \qquad \hat{H} \to \hat{H}' = e^{i\hat{S}}\hat{H}e^{-i\hat{S}}. \tag{1}$$

Si se toma[17]

$$\hat{S} = -\frac{i}{2mc}\beta\alpha_i\hat{p}_i F\left(\frac{|\mathbf{p}|}{mc}\right), \tag{2}$$

donde F es una función por especificar, es fácil mostrar que

$$\left[\hat{S}, \beta\alpha_i\hat{p}_i\right] = 0, \qquad \left\{\hat{S}, \beta\right\} = 0, \tag{3}$$

[17] El método fue propuesto por L. L. Foldy y S. A. Wouthuysen (*Phys. Rev.* **78** (1950) 29) y la transformación lleva su nombre.

de donde se sigue que

$$\hat{H}' = e^{i\hat{S}}(c\alpha_i\hat{p}_i + \beta mc^2)e^{-i\hat{S}} = e^{i\hat{S}}\beta(c\beta\alpha_i\hat{p}_i + mc^2)e^{-i\hat{S}} = e^{i\hat{S}}\beta e^{-i\hat{S}}\beta\hat{H} = e^{2i\hat{S}}\beta^2\hat{H} = e^{2i\hat{S}}\hat{H}.$$

Como

$$(\beta\alpha_i\hat{p}_i)^n = \begin{cases} (-)^{n/2}\,|\mathbf{p}|^n, & n \text{ par}, \\ (-)^{(n-1)/2}\,|\mathbf{p}|^{n-1}\,\beta\alpha_i\hat{p}_i, & n \text{ impar}, \end{cases}$$

se obtiene que

$$e^{2i\hat{S}} = 1 + \frac{1}{mc}\beta\alpha_i\hat{p}_i F + \frac{1}{2!}\frac{1}{m^2c^2}(\beta\alpha_i\hat{p}_i)^2F^2 + \cdots = \cos\frac{|\mathbf{p}|F}{mc} + \beta\frac{\alpha_i\hat{p}_i}{|\mathbf{p}|}\operatorname{sen}\frac{|\mathbf{p}|F}{mc}.$$

Por lo tanto,

$$\hat{H}' = \frac{\alpha_i\hat{p}_i}{|\mathbf{p}|}\left[c|\hat{\mathbf{p}}|\cos\frac{|\mathbf{p}|F}{mc} - mc^2\operatorname{sen}\frac{|\mathbf{p}|F}{mc}\right] + \beta\left[mc^2\cos\frac{|\mathbf{p}|F}{mc} + c|\mathbf{p}|\operatorname{sen}\frac{|\mathbf{p}|F}{mc}\right]. \tag{5}$$

Este resultado muestra que es posible resolver el problema planteado con dos posibles selecciones de la función F, que son: I) la que anula el coeficiente de $\alpha\cdot\hat{\mathbf{p}}/|\mathbf{p}|$ de H' (y el hamiltoniano transformado resulta par), y II) la que anula el coeficiente de β (y el hamiltoniano transformado es impar).

I. *Transformación de Foldy-Wouthuysen* (F-W). Corresponde al primer caso,

$$F = \frac{mc}{|\mathbf{p}|}\operatorname{tg}^{-1}\frac{|\mathbf{p}|}{mc}, \tag{6}$$

lo que da

$$H' = \beta\left[mc^2\frac{mc^2}{\sqrt{|\mathbf{p}|^2+m^2c^2}} + c|\mathbf{p}|\frac{|\mathbf{p}|}{\sqrt{|\mathbf{p}|^2+m^2c^2}}\right] \equiv \beta\mathcal{E},$$

con $\mathcal{E} = +|E|$. Como

$$e^{i\hat{S}} = \cos\frac{|\mathbf{p}|F}{2mc} + \beta\frac{\alpha_i\hat{p}_i}{|\mathbf{p}|}\operatorname{sen}\frac{|\mathbf{p}|F}{2mc} = N\left(1 + \frac{c\beta\alpha_i\hat{p}_i + mc^2}{\mathcal{E}}\right) = N\left(1 + \frac{\beta\hat{H}}{\mathcal{E}}\right)$$

donde $N = (1/2)\sqrt{\frac{2\mathcal{E}}{\mathcal{E}+mc^2}}$, queda

$$\Phi = e^{i\hat{S}}\Psi = N(1 \pm \beta)\Psi.$$

Como $(1+\beta)/2 = \left(\begin{smallmatrix}\mathbb{I} & \mathbb{O}\\ \mathbb{O} & \mathbb{O}\end{smallmatrix}\right)$ y $(1-\beta)/2 = \left(\begin{smallmatrix}\mathbb{O} & \mathbb{O}\\ \mathbb{O} & \mathbb{I}\end{smallmatrix}\right)$ con $\beta = \left(\begin{smallmatrix}\mathbb{I} & \mathbb{O}\\ \mathbb{O} & -\mathbb{I}\end{smallmatrix}\right)$, se ha logrado la separación solicitada. Si escribimos $\Phi = \Phi_+ + \Phi_-$, con $\Phi_+ = (1+\beta)\Phi/2$, $\Phi_- = (1-\beta)\Phi/2$, vemos que de $\beta^2 = 1$ se sigue que $\beta\Phi_\pm = \pm\Phi_\pm$ y

$$\hat{H}'\Phi_+ = \mathcal{E}\Phi_+, \quad H'\Phi_- = -\mathcal{E}\Phi_-,$$

expresiones que muestran que Φ_+ describe los estados de energía positiva y Φ_- los de energía negativa, ambos con dos componentes. Como $\hat{H}'$ no mezcla las componentes de Φ_+ con las de Φ_-, ni tampoco las integrales de movimiento (que conmutan con $\hat{H}'$), Φ_+ y Φ_- son eigenestados simultáneos y el espacio de Hilbert se ha descompuesto en dos subespacios.
La transformación F-W puede generalizarse para potenciales externos no nulos, pero en general sólo es posible resolver el problema en forma aproximada en este caso.[18]

II. *Transformación de Cini-Touschek.*[19] La solución alterno consiste en tomar

$$F = -\frac{mc^2}{|\mathbf{p}|}\,\mathrm{tg}^{-1}\,\frac{mc}{|\mathbf{p}|}. \tag{7}$$

En este caso $\hat{H}'$ es puramente impar,

$$\hat{H}' = \mathcal{E}\frac{\alpha\cdot\mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}.$$

Una ventaja de esta transformación es que el operador de helicidad $\mathfrak{h} = \sigma\cdot\hat{\mathbf{p}}/|\mathbf{p}|$ conmuta con $\hat{H}'$ para toda $\hat{\mathbf{p}}$. Esto permite expresar los eigenestados de helicidad (polarización longitudinal) en términos de espinores con sólo dos componentes.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 22.3. *Construya operadores de proyección para los estados de energía positiva y negativa de partículas libres de Dirac.*

Solución. En la ecuación de Dirac sustituimos la solución

$$\psi_r(x) = u_r(\mathbf{p})\exp\left(-i\varepsilon_r\frac{p_\mu x_\mu}{\hbar}\right) \tag{1}$$

para obtener la ecuación algebraica que debe cumplir el biespinor u_r,

$$(\gamma_\mu\hat{p}_\mu - \varepsilon_r mc)u_r(\mathbf{p}) = 0. \tag{2}$$

Aquí $\varepsilon_r = \pm 1$ es el signo de la energía, $E = \varepsilon_r\mathcal{E}$, $\mathcal{E} > 0$. Consideremos la cantidad Λ_r dada por

$$\Lambda_r(p) = A(mc + \varepsilon_r\gamma_\mu\hat{p}_\mu),$$

con A una constante real. Tenemos

$$\begin{aligned}\Lambda_r(p)\Lambda_s(p) &= A^2\left[m^2c^2(1+\varepsilon_r\varepsilon_s) + mc\gamma_\mu\hat{p}_\mu(\varepsilon_r+\varepsilon_s)\right]\\ &= A^2\left[m^2c^2(1+\varepsilon_r\varepsilon_s) + mc\gamma_\mu\hat{p}_\mu\varepsilon_r(1+\varepsilon_r\varepsilon_s)\right]\\ &= mcA(1+\varepsilon_r\varepsilon_s)\Lambda_r.\end{aligned}$$

Si Λ_+, Λ_- denotan Λ_r para $\varepsilon_r = 1, -1$, respectivamente, de aquí se sigue que $\Lambda_+(p)\Lambda_-(p) = 0$ y que $\Lambda_r^2(p) = \Lambda_r(p)$ si $A = 1/2mc$. Además $\Lambda_+(p) + \Lambda_-(p) = 1$. Luego los operadores de proyección solicitados son

$$\Lambda_\pm(p) = \frac{mc \pm \gamma_\mu\hat{p}_\mu}{2mc}. \tag{3}$$

[18] Para un estudio más detallado puede consultarse por ejemplo *Relativistic Quantum Mechanics* de J. D. Bjorken y S. D. Drell (Mc Graw-Hill, N.Y., 1964).

[19] M. Cini y B. Touschek, *Nuovo Cim.* **7** (1958) 422.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 22.4. *Construya las soluciones de la ecuación de Dirac para partícula libre con energía positiva que corresponden a los estados de helicidad* ± 1.

Solución. Como se hizo en la sección 22.4 proponemos una solución de la ecuación de Dirac de la forma (en unidades $\hbar = 1$):

$$\Psi = u(\mathbf{p})e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)} \tag{1}$$

donde $E > 0$. El operador de helicidad $\mathfrak{h}$ está dado por la ecuación (22.35b) y es

$$\mathfrak{h} = \frac{\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{p}}}{p} = \frac{1}{p}\sum_k \hat{\sigma}_k \hat{p}_k. \tag{2}$$

Con la representación estándar (22.48) de las matrices $\hat{\sigma}_k$ la ecuación de eigenvalores para la helicidad aplicada al espinor Ψ, $\mathfrak{h}\Psi = h\Psi$, $h = \pm 1$ se descompone en dos sistemas iguales de dos ecuaciones, uno para u_1, u_2, y otro similar para u_3 y u_4, lo que significa que el espinor pequeño (con componentes u_3, u_4) es proporcional al grande (con componentes u_1, u_2). Para estas últimas se obtiene

$$p_3 u_1 + (p_1 - ip_2)\, u_2 = hpu_1, \tag{3a}$$
$$(p_1 + ip_2)\, u_1 - p_3 u_2 = hpu_2. \tag{3b}$$

En este punto se hace conveniente simplificar las expresiones que siguen escribiendo las componentes del momento en términos de los ángulos que determinan su dirección,

$$p_1 \pm ip_2 = p\,\mathrm{sen}\,\theta e^{\pm i\varphi}, \qquad p_3 = p\cos\theta. \tag{4}$$

El sistema (3) se reduce a

$$u_1\cos\theta + u_2\,\mathrm{sen}\,\theta e^{-i\varphi} = hu_1, \tag{5a}$$
$$u_1\,\mathrm{sen}\,\theta e^{i\varphi} - u_2\cos\theta = hu_2, \tag{5b}$$

con soluciones

a) para $h = +1$ (espín paralelo a $\mathbf{p}$):

$$u_{2,4} = \mathrm{tg}\,\tfrac{1}{2}\theta e^{i\varphi} u_{1,3}; \tag{6a}$$

b) para $h = -1$ (espín antiparalelo a $\mathbf{p}$):

$$u_{2,4} = -\cot\tfrac{1}{2}\theta e^{i\varphi} u_{1,3}. \tag{6b}$$

Con esto las componentes u_1 y u_3 quedan aún libres. Para determinarlas, sustituimos Ψ y las relaciones (4) en la ecuación de Dirac, lo que da el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned}
u_4\,\mathrm{sen}\,\theta e^{-i\varphi} + u_3\cos\theta - \varkappa u_1 &= 0,\\
u_3\,\mathrm{sen}\,\theta e^{+i\varphi} - u_4\cos\theta - \varkappa u_2 &= 0,\\
-u_2\,\mathrm{sen}\,\theta e^{-i\varphi} - u_1\cos\theta + \frac{1}{\varkappa}u_3 &= 0,\\
-u_1\,\mathrm{sen}\,\theta e^{+i\varphi} + u_2\cos\theta + \frac{1}{\varkappa}u_4 &= 0,
\end{aligned} \tag{7}$$

en donde se puso

$$\varkappa = \frac{cp}{E + mc^2}. \tag{8}$$

Al insertar aquí las relaciones (5) el sistema se reduce a

$$u_3 = h\varkappa u_1. \tag{9}$$

La relación faltante entre amplitudes la fijamos a partir de la normalización, que tomaremos como la dada por la ecuación (22.70) (en esto hay una gama de usos), $u^\dagger(\mathbf{p})u(\mathbf{p}) = 1$. De esta forma queda

a) para $h = +1$:

$$u_+(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{1+\varkappa^2}} \begin{pmatrix} \cos\frac{1}{2}\theta e^{-i\varphi/2} \\ \operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta e^{+i\varphi/2} \\ \varkappa\cos\frac{1}{2}\theta e^{-i\varphi/2} \\ \varkappa\operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta e^{+i\varphi/2} \end{pmatrix}; \tag{10a}$$

b) para $h = -1$:

$$u_-(\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{1+\varkappa^2}} \begin{pmatrix} \operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta e^{-i\varphi/2} \\ -\cos\frac{1}{2}\theta e^{+i\varphi/2} \\ -\varkappa\operatorname{sen}\frac{1}{2}\theta e^{-i\varphi/2} \\ \varkappa\cos\frac{1}{2}\theta e^{+i\varphi/2} \end{pmatrix}. \tag{10b}$$

Problema ilustrativo 22.5. *Resuelva la ecuación de Dirac para una partícula libre con momento angular dado. Observación: Ésta es una representación útil en el estudio de problemas de dispersión y similares.*

Solución. Es conveniente partir de las ecuaciones (22.103), poniendo en ellas $V(\mathbf{r}) = 0$ y haciendo la sustitución $F(r) = rf(r)$, $G(r) = rg(r)$. Se obtiene

$$-F' + \frac{k}{r}F = \frac{E - mc^2}{\hbar c}G, \tag{1a}$$

$$G' + \frac{k}{r}G = \frac{E + mc^2}{\hbar c}F. \tag{1b}$$

De la segunda de estas ecuaciones despejamos $F(r)$ y sustituimos en la primera, lo que conduce a

$$G'' - \frac{k(k+1)}{r^2}G = -\frac{E^2 - m^2c^4}{\hbar^2c^2}G.$$

Para darle forma adimensional a esta ecuación introducimos el parámetro q y la variable ρ, dados por

$$q^2 = \frac{E^2 - m^2c^4}{\hbar^2c^2}, \quad \rho = qr,$$

para obtener

$$\frac{d^2G}{d\rho^2} + \left(1 - \frac{k(k+1)}{\rho^2}\right)G = 0.$$

La solución regular en el origen es

$$G(r) = rj_k(qr). \tag{2a}$$

Despejamos ahora F de la ecuación (1b) y sustituimos la solución encontrada para $G(r)$, lo que da

$$F(r) = \frac{\hbar c}{E + mc^2}\left[j_k(qr) + qrj_k'(qr) + kj_k(qr)\right] = \frac{\hbar cq}{E + mc^2} r\left[j_k'(\rho) + \frac{k+1}{\rho} j_k(\rho)\right].$$

La relación de recurrencia

$$j_{k-1}(\rho) = j_k'(\rho) + \frac{k+1}{\rho} j_k(\rho)$$

nos conduce al resultado

$$F(r) = \sqrt{\frac{E - mc^2}{E + mc^2}} rj_{k-1}(qr). \tag{2b}$$

Ahora basta sustituir estos resultados en la ecuación (22.97), identificando a k en G con l_A y a $k-1$ en F con l_B, por ejemplo, para obtener la solución buscada. Los resultados muestran claramente que si G se toma de orden 1 para energía positiva, F resulta de orden β.

Problema ilustrativo 22.6. *El hamiltoniano de Dirac se obtiene "sacando la raíz cuadrada" del hamiltoniano de la ecuación de Klein y Gordon. Utilice esta idea para construir un hamiltoniano lineal que describa un oscilador armónico tridimensional isotrópico y demuestre que efectivamente se trata de un oscilador con algunas peculiaridades, que deberán discutirse. A esta construcción se le conoce como oscilador de Dirac. Determine el espectro del hamiltoniano.*[20]

Solución. La idea propuesta es la de intentar "linearizar" el operador (por el momento dejamos de lado el término de masa):

$$\hat{\mathbf{p}}^2 + m^2\omega^2\mathbf{r}^2 \Rightarrow \left[\alpha\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} + im\omega\mathbf{r}\right)\right]\left[\alpha\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - im\omega\mathbf{r}\right)\right],$$

al usar una idea similar a la introducida en las secciones 15.2 y 22.2, pero incluyendo ahora un término de acoplamiento lineal en $\mathbf{r}$. Ésta claro que a los términos $\pm im\omega\mathbf{r}$ se les puede aún multiplicar por alguna matriz (escalar o pseudoescalar) que (anti)conmute con las matrices α_i sin afectar la factorización. El análisis detallado de esta posibilidad conduce a concluir que este factor debe tomarse como la matriz β, como única manera de garantizar que la ecuación resultante posea las propiedades adecuadas de covariancia de Lorentz. Esto puede entenderse recordando que el término de masa en la propia ecuación de Dirac de partícula libre (ecuación 22.18) tiene la forma βm, por lo que la m de los términos de interacción debe ir acompañada del factor β, $\pm im\omega\beta\mathbf{r}$. De estas consideraciones concluimos que la ecuación propuesta debe ser

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi = c\alpha\cdot\left(\mathbf{p} - im\omega\beta\mathbf{r}\right)\Psi + mc^2\beta\Psi. \tag{1}$$

[20] El tema se estudia con amplitud en M. Moshinsky y Y. F. Smirnov, *The Harmonic Oscillator in Modern Physics*, Hardwood Academic Publishers, Amsterdam, 1996; una discusión introductoria puede verse en R. P. Martínez R., H. N. Núñez Y. y A. L. Salas B., quant-ph/9908069.

Es fácil verificar que este hamiltoniano es autoadjunto. Una forma de dar sentido físico a la ecuación (1) consiste en considerar el término $im\omega\beta\mathbf{r}$ como debido al acoplamiento de la partícula con un campo externo (por ejemplo, eléctrico) que crece linealmente en la región de interés.

Para demostrar que la ecuación (1) describe un oscilador e investigar sus características calculamos el cuadrado del hamiltoniano, lo que da después de algunas simplificaciones (en lo sucesivo ponemos $\hbar = c = 1$):

$$\hat{H}^2 = \left[\alpha\cdot\left(\hat{\mathbf{p}} - im\omega\beta\mathbf{r}\right) + m\beta\right]^2 = \alpha_i\alpha_j\hat{p}_i\hat{p}_j - m^2\omega^2\alpha_i\beta\alpha_j\beta x_i x_j + m^2 \\ - im\omega\left(\alpha_i\alpha_j\beta\hat{p}_i x_j + \alpha_i\beta\alpha_j x_i\hat{p}_j\right),$$

es decir,

$$\hat{H}^2 = \hat{\mathbf{p}}^2 + m^2\omega^2\mathbf{r}^2 + m^2 - (4\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}+3)m\omega\beta, \tag{2}$$

en donde $\hat{\mathbf{L}}$ es el operador de momento angular orbital y $\hat{\mathbf{S}}= \sigma/2$ es el espín del electrón. Este hamiltoniano (al cuadrado) corresponde efectivamente al de un oscilador armónico con un acoplamiento espín-órbita, además de constantes irrelevantes. Un ejercicio interesante, que se deja al lector, consiste en demostrar que el momento angular total $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ conmuta con $\hat{H}^2$ y, por lo tanto, se conserva; por separado, ni $\hat{\mathbf{L}}$ ni $\hat{\mathbf{S}}$ se conservan.

Para determinar el espectro de $\hat{H}$ es más simple obtener primero el de $\hat{H}^2$. De la ecuación (2) se sigue que los eigenvalores de este último están dados por la suma de la energía del oscilador armónico tridimensional isotrópico ($E_N = \omega(N+\frac{3}{2})$, $N = 2n+l$, $n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$), más la contribución del acoplamiento espín-órbita, aparte de constantes. El problema consiste en determinar la contribución del acoplamiento espín-órbita, lo que se hace a continuación. Como sabemos, los valores posibles de $l\ (= l_{A,B})$ son $l = j + \eta/2$, donde η puede tomar los valores ±1; como l determina la paridad del estado dada por $(-1)^l$, el valor de η corresponde a $+1$ para paridad $(-1)^{j+1/2}$ y -1 para paridad $(-1)^{j-1/2}$. Como se vio en la sección 22.7, dependiendo del valor de k pueden darse dos casos:

a) Para $l_A = j + \eta/2$ se cumple que

$$l\,(l+1) = \left(j+\tfrac{1}{2}\right)\left(j+\tfrac{1}{2}+\eta\right);$$

b) Para $l_B = j - \eta/2$ se cumple que

$$l\,(l+1) = \left(j+\tfrac{1}{2}\right)\left(j+\tfrac{1}{2}-\eta\right).$$

De estas expresiones se sigue que el valor propio del operador $\hat{\mathbf{L}}^{\,2}$ puede escribirse en la forma

$$L^2 = \left(j+\tfrac{1}{2}\right)\left(j+\tfrac{1}{2}+\eta\beta\right), \tag{3}$$

en donde $\beta = \gamma_4$ tiene la forma dada en la ecuación (22.38) y cambia el signo de las componentes asociadas a l_B. Combinamos este resultado con la ecuación (22.88) para obtener

$$\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} = -\tfrac{1}{4}\eta\,(2j+1)\,\beta - \tfrac{1}{2},$$

de donde se sigue que

$$-\left(4\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} + 3\right)m\omega\beta = m\omega\left[\eta\,(2j+1) - \beta\right].$$

Con estos resultados podemos escribir

$$E^2 = m^2 + 2mE_N + m\omega\left[\eta\left(2j+1\right) - \beta\right],$$

lo que da para los estados de energía positiva

$$E = \left[m^2 + m\omega\left(2\left(N+1\right) + \eta\left(2j+1\right)\right)\right]^{1/2}, \tag{4a}$$

y para los estados de energía negativa

$$E = -\left[m^2 + m\omega\left(2\left(N+2\right) + \eta\left(2j+1\right)\right)\right]^{1/2}. \tag{4b}$$

El problema también puede resolverse empleando el método de separación de variables desarrollado en la sección 22.7.

Problemas

22. 1. Resuelva la ecuación de Klein-Gordon para un potencial atractivo isotrópico de profundidad V_0 y radio a; determine las condiciones de continuidad en $r = a$. Obtenga el mínimo valor de V_0 para a dada, necesario para ligar una partícula de masa m.

22. 2. Demuestre explícitamente que las matrices γ_μ y α_μ en las representaciones de Dirac-Pauli, Kramers-Weyl y Majorana cumplen las reglas de anticonmutación apropiadas, ecuaciones (22.19) y (22.29).

22. 3. Obtenga la matriz $\hat{S}$ que permite pasar de la representación de Dirac-Pauli a la de Kramers-Weyl.

22. 4. Derive detalladamente la ecuación (22.61).

22. 5. Derive las ecuaciones (22.85*a*, *b*) para potenciales centrales. ¿Se cumplirían estas mismas ecuaciones para otros potenciales?

22. 6. Demuestre detalladamente la ecuación (22.101) para los espinores esféricos dados por las ecuaciones (22.96).

22. 7. Resuelva el problema 22.1, haciendo uso esta vez de la ecuación de Dirac. Compare y discuta los resultados.

22. 8. Las reglas de selección para transiciones dipolares que se aplican a la teoría de Dirac son $\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$. Determine las frecuencias de las transiciones permitidas entre los estados con $n = 2$ y $n = 3$ para el átomo hidrogenoide en la teoría de Dirac, y compare con los resultados predichos por la teoría de Schrödinger.

22. 9. Demuestre que $[\hat{H}, \mathbf{a}\cdot\sigma] = -2ic\alpha\cdot(\hat{\mathbf{p}}\times\mathbf{a})$ para $\mathbf{a}$ un vector fijo y $\hat{H}$ el hamiltoniano de Dirac de partícula libre.

22. 10. Derive detalladamente las ecuaciones (3), (4) y (5) del problema ilustrativo 22.1.

22. 11. Demuestre que a partir del hamiltoniano de Dirac con acoplamiento minimal (con unidades $c = \hbar = 1$):

$$\hat{H}_D = \alpha\cdot\pi + \beta m + e\phi$$

con

$$\pi = \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A},$$

se sigue que

$$\dot{\mathbf{r}} = \alpha, \qquad \ddot{\mathbf{r}} = \dot{\alpha} = 2i\left[\pi - \alpha(\hat{H}_D - e\phi)\right], \qquad \dot{\pi} = e\mathbf{E} + e\alpha\times\mathbf{B}.$$

Nótese que la fuerza de Lorentz se expresa en términos de α.

22. 12. Use los resultados del problema anterior para estudiar la ecuación de Dirac para una partícula que se mueve en un campo magnético uniforme y constante aplicado en la dirección Oz. Muestre que existe el fenómeno de Zitterbewegung y que éste conecta estados que difieren en energía por la cantidad $2H \pm eB/H$ en el límite de campo débil ($eB/H^2 \ll eB/m^2 \ll 1$). *Observación:* Es conveniente usar las variables $\hat{\alpha}_\pm = \hat{\alpha}_x \pm i\hat{\alpha}_y$, $\hat{\pi}_\pm = \hat{\pi}_x \pm i\hat{\pi}_y$, $\hat{\alpha}_z$ y $\hat{\pi}_z$.

22. 13. A partir de las relaciones

$$\hat{\alpha}_\pm \hat{\alpha}_z = \mp \hat{\sigma}_\pm, \quad \hat{\alpha}_+ \hat{\alpha}_- = 2(1 + \hat{\sigma}_z),$$

use los resultados del problema anterior para calcular las soluciones de Dirac para el espín $\sigma_i(t)$. En particular, compruebe que en el límite no relativista el promedio temporal sobre el periodo π/H ($\ll 2\pi H/eB$) da

$$\overline{\sigma_\pm(t)} = \sigma_\pm(0) e^{\mp ieBt/m}, \quad \overline{\sigma_z(t)} \approx \sigma_z(0),$$

resultado que muestra que la frecuencia de precesión del espín es el doble de la clásica debido al valor $g = 2$ para el espín.

22. 14. *Use los resultados del problema 22.11 para resolver la ecuación de Dirac para una partícula que se mueve en el seno de un campo eléctrico uniforme y constante ($\mathbf{A} = 0$, $\mathbf{B} = 0$, $\phi = -E \cdot \mathbf{r}$). Resuelva por aproximaciones sucesivas.

22. 15. *Como la transformación de Foldy-Wouthuysen es independiente de x, se cumple que $p' = p$, pero $x' = e^{i\hat{S}} x e^{-i\hat{S}} \neq x$, $\dot{x}' \neq \dot{x}$, $\hat{L}'_i \neq \hat{L}_i$, etc. (las primas identifican operadores en la representación F-W). Calcule $\mathbf{x}'$, $\dot{\mathbf{x}}'$, $\mathbf{L}'$, $\mathbf{S}'$.

Problemas adicionales

22. 1. Utilice el método sugerido en el problema 22.1 y la equivalencia

$$\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(r)\right] \to \frac{1}{\hbar^2 c^2}\left[\left(E - V(r)\right)^2 - m^2 c^4\right]$$

para obtener la solución del problema de Klein-Gordon para el pozo uniforme esférico, a partir de la solución del correspondiente problema de Schrödinger.

22. 2. Muestre que los valores esperados de E^2 y $\mathbf{p}^2$ calculados para un paquete general solución de la ecuación de Klein-Gordon satisfacen la ecuación $\langle E^2 \rangle = c^2 \langle \mathbf{p}^2 \rangle + m^2 c^4$.

22. 3. Calcule el conmutador $[\rho_i, \rho_j]$ para las matrices ρ_k definidas en el problema 22.2 (ecuación (22.49)). Demuestre que se cumplen relaciones del tipo $\rho_3 \rho_1 = i\rho_2$, etc., y establézcalas.

22. 4. Demuestre la ecuación

$$(\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}})(\sigma \cdot \hat{\mathbf{J}}) = \hat{\rho}_1 (\sigma \cdot \hat{\mathbf{p}})(\sigma \cdot \hat{\mathbf{J}}) = \rho_1 \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{J}} + i\alpha \cdot (\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{J}}).$$

22. 5. Demuestre que si $\hat{U}$ está dada por la ecuación

$$\hat{U} = e^{i\hat{S}} = \frac{c\hat{\beta}\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + mc^2 + E}{\sqrt{2E\left(E + mc^2\right)}},$$

donde E es una energía positiva, la inversa de esta transformación es

$$\hat{U}^{-1} = e^{-i\hat{S}} = \frac{c\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}}\beta + mc^2 + E}{\sqrt{2E\left(E + mc^2\right)}}.$$

22. 6. Demuestre las ecuaciones

$$\hat{H}^2 = \hat{\pi}^2 + m^2\mathbb{I} + eB\sigma_z,$$

$$\hat{\pi} \times \hat{\pi} = -ie\mathbf{B},$$

empleadas en el problema PXXII.17 y verifique en detalle el método de determinación de los eigenvalores de la energía empleado al final de ese problema y en conexión con esas fórmulas.

22. 7. Considere el operador de signo para la ecuación de Dirac de partícula libre dado por la ecuación

$$\hat{\Lambda} = \frac{\hat{H}_D}{E_+} = \frac{c\alpha \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2}{E_+}, \quad E_+ = +c\sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2c^2}.$$

Demuestre que este operador es hermitiano y unitario, con valores propios $\lambda = \pm 1$, y que estos valores propios son integrales de movimiento para la partícula libre. Construya con su ayuda los proyectores $\hat{\Pi}^{\pm} = (1 \pm \hat{\Lambda})/2$ y demuestre que estos operadores proyectan los estados de energía positiva y negativa, respectivamente, para partícula libre.

22. 8. Demuestre que la parte par del operador β es

$$\beta_+ = \frac{mc^2}{E_+^2}\hat{H}_D = \frac{mc^2}{E_+}\hat{\Lambda}.$$

22. 9. Derive detalladamente las fórmulas

$$\hat{\Lambda}\hat{r}_k - \hat{r}_k\hat{\Lambda} = -i\hbar\frac{\partial\hat{\Lambda}}{\partial p_k},$$

$$\hat{\mathbf{r}}_+ = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{r}} + \hat{\Lambda}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Lambda}) = \hat{\mathbf{r}} + \frac{i\hbar c\hat{\Lambda}}{2E_+}\alpha - \frac{i\hbar c^2}{2E_+^2}\hat{\mathbf{p}},$$

$$\frac{d\hat{\mathbf{r}}_+}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{\mathbf{r}}_+, \hat{H}_D] = \frac{c^2\hat{\mathbf{p}}}{E_+}\hat{\Lambda},$$

$$\hat{\mathbf{v}}_+ = \frac{d\hat{\mathbf{r}}_+}{dt}.$$

22. 10. En las aplicaciones se usa frecuentemente la matriz γ_5 definida como el producto de las cuatro matrices $\hat{\gamma}_\mu$:

$$\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4.$$

Demuestre que $\hat{\gamma}_5$ es hermitiana, que anticonmuta con las matrices γ_μ:

$$\gamma_5\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_5 = 0 \quad (\mu = 1, 2, 3, 4),$$

que $\gamma_5^2 = 1$ y que en la representación de Dirac-Pauli tiene la forma

$$\gamma_5 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & -\mathbb{I} \\ -\mathbb{I} & \mathbb{O} \end{pmatrix}.$$

Demuestre que la posibilidad de diagonalizar γ_5 como se hace en el problema PXXII.18 resulta del hecho de que, para masa nula, el hamiltoniano de Dirac conmuta con γ_5:

$$[\gamma_5, \hat{H}_D] = 0 \quad (m = 0).$$

Demuestre asimismo que esto implica que la ecuación de Dirac de partícula libre es invariante ante el cambio $\Psi \to \gamma_5\Psi$.

22. 11. Construya detalladamente los espinores y biespinores de Dirac dados por las ecuaciones

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(n'_z+1)}} \begin{pmatrix} n'_z+1 \\ n'_x+in'_y \end{pmatrix},$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(n'_z+1)}} \begin{pmatrix} -n'_x+in'_y \\ n'_z+1 \end{pmatrix},$$

cuyos valores propios son $+1$ y -1, respectivamente. Con esta selección, los biespinores de Dirac, solución de la ecuación de Dirac para partícula libre, son:

$$u_{\mathbf{p}\sigma} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \varphi_\sigma \\ \sigma\cdot\hat{\mathbf{n}}'\varphi_\sigma \end{pmatrix}, \quad \text{(energía positiva)}$$

$$v_{\mathbf{p}\sigma} = \tfrac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sigma\cdot\hat{\mathbf{n}}'\varphi_\sigma \\ \varphi_\sigma \end{pmatrix}, \quad \text{(energía negativa)}$$

($\mathbf{n}' = \varepsilon\hat{\mathbf{n}}$, de tal forma que $\sigma\cdot\hat{\mathbf{n}}' = \varepsilon(\sigma\cdot\hat{\mathbf{n}})$; además, $\sigma = 1, 2$ en ambos casos, en correspondencia con los estados de helicidad). Verifique que poseen las propiedades referidas en el texto.

22. 12. Verifique que las matrices de Dirac en la *representación quiral,* definidas como

$$\gamma_i = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & -i\sigma'_i \\ i\sigma'_i & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \qquad \gamma_4 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{I} \\ \mathbb{I} & \mathbb{O} \end{pmatrix}, \qquad \gamma_5 = \begin{pmatrix} -\mathbb{I} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{I} \end{pmatrix},$$

satisfacen todas las propiedades exigidas de ellas.

*23. La electrodinámica estocástica

*23.1. Las interpretaciones de la mecánica cuántica

En nuestra presentación de la mecánica cuántica nos hemos adherido a la interpretación estadística y objetiva propuesta desde los capítulos 2 y 3. Sin embargo, la interpretación de la mecánica cuántica usada en el texto no es ni la única posible ni la más frecuente. Más aún, existe toda una variedad de interpretaciones de ella, algunas populares, otras no tanto, que hacen del tema de esta sección un material sumamente rico y complejo, cuyo análisis serio requeriría al menos un volumen especializado, por lo que no lo hemos de intentar aquí. Sin embargo, y sólo con el propósito de poner de manifiesto la importancia real del tema, a continuación nos detendremos someramente en algunos puntos cruciales en los que difieren las diversas interpretaciones propuestas; el lector interesado en hacer un primer contacto con este tipo de análisis puede consultar con seguro provecho un conocido trabajo de M. Bunge en donde se estudian estos problemas desde la perspectiva de hace varias décadas, o alguna de tantas obras más recientes en que se revisan estos problemas con una visión más actualizada.[1]

En primer lugar debemos reconocer que cada autor utiliza algún conjunto de presupuestos filosóficos en la construcción de su sistema, lo que influye de manera importante en su interpretación global del formalismo de la mecánica cuántica y el posible significado que está dispuesto a atribuir a priori a los elementos fundamentales de la descripción, como son los vectores de estado, las variables dinámicas, los eigenvalores y, más en general, al significado mismo de todo el formalismo. Con el riesgo de que el exceso de esquematismo pueda producir simplificaciones exageradas e indebidas —riesgo que nos veremos obligados a correr en cada ejemplo de esta sección en aras de la concisión y simplicidad— podemos decir que muy frecuentemente

[1] M. Bunge, "A Survey of the Interpretations of Quantum Mechanics", *Am. J. Phys.* **24** (1956) 272. Entre el enorme acervo de obras más actuales que abordan estos problemas desde diferentes ópticas, son de especial interés para introducirse al tema los siguientes volúmenes: *The Infamous Boundary. Seven Decades of Heresy in Quantum Physics,* D. Wick (Copernicus, Nueva York, 1995) (nivel de divulgación, pero muy recomendable); *Conceptual Foundations of Quantum Physics. An Overview from Modern Perspectives,* D. Home (Plenum Press, Nueva York, 1997); *El debate de la teoría cuántica,* F. Selleri (Alianza Editorial, Madrid, 1986); *The Meaning of Quantum Theory,* J. Baggott (Oxford University Press, 1992); *Foundations and Interpretation of Quantum Mechanics,* G. Auletta (World Scientific, Singapur, 2000) (bastante técnico).

se adopta bien sea una actitud realista y objetiva, o bien una idealista y subjetiva.[2] Por ejemplo, la interpretación de ψ usada en el presente trabajo es realista —al menos en uno de los sentidos más frecuentes de este término— y objetiva, en cuanto que se considera que ψ describe un sistema material que existe con independencia de nosotros y de nuestras experiencias sensoriales, y que tiene la propiedad objetiva, propia de él, de encontrarse en el estado ψ, independientemente de nuestro conocimiento o desconocimiento de ello. En cambio, la interpretación según la cual "el concepto de objeto material, de constitución y naturaleza independientes del observador, es ajeno a la física moderna, la que, forzada por los hechos, ha debido renunciar a esta abstracción",[3] es idealista, pues en ella la materia, y con ella la realidad objetiva, se desvanece para ser sustituida por el mundo de las ideas que ocurren en la mente del investigador. Otro ejemplo de esta actitud es la afirmación de que una partícula elemental no es "una formación material en el espacio y el tiempo, sino en cierto modo un símbolo, adoptado el cual, las leyes de la naturaleza adquieren una forma particularmente simple".[4]

La actitud que espontáneamente tiende a adoptar un científico, y más en particular un físico, al investigar la naturaleza, es realista. Sin embargo, aun las interpretaciones realistas de la mecánica cuántica suelen estar preñadas de un profundo subjetivismo. Según las interpretaciones subjetivas cuando, por ejemplo, escribimos una cierta ψ, no estamos tratando de enunciar algo respecto de un sistema físico dado, sino algo relacionado con nuestro conocimiento de tal sistema. Así, se ha dicho que "la teoría cuántica no se refiere a la naturaleza, sino a nuestros conocimientos de la naturaleza";[5] o bien se interpretan las afirmaciones probabilísticas de la teoría cuántica como juicios subjetivos, como una medida del grado de incertidumbre o de ignorancia que tenemos del sistema, no como, por ejemplo, una medida estadística de la fracción de casos favorables que ocurren en cada situación, en forma independiente de cualquier observador, que bien puede no existir.

Mientras que en la interpretación objetiva, usada en este texto, ψ describe un estado físico de sistemas materiales que siguen sus propias leyes, en la interpretación empirista dominante en la actualidad se considera que ψ se refiere sólo a propiedades de los datos observacionales de que disponemos para conocer y referirnos al sistema (al cual se le puede o no conceder existencia propia, dependiendo de la escuela); como estos datos varían con nuestras observaciones, ellas —las observaciones— son las que definen el estado del sistema. Esta hipótesis fundamental de que el sistema observado y el observador son lógicamente inseparables a nivel cuántico, es característica central de la interpretación dominante u ortodoxa de la mecánica cuántica, llamada comúnmente *interpretación de Copenhague,* por haber sido Bohr uno de sus más importantes fundadores y defensores. Sin embargo, no debe creerse que el calificativo

[2] Naturalmente, términos como *realista, materialista, idealista,* se usan aquí en su connotación filosófica, la que es totalmente ajena a su sentido coloquial. A menudo se confunden y mezclan ambas connotaciones, bien por ignorancia o descuido, bien con propósitos ideológicos. Por otro lado, es conveniente señalar que en la física no cuántica, como en general en toda la ciencia, lo usual es que el científico adopte consciente o inconscientemente una actitud objetiva; por el contrario, es más propio del artista el empleo de elementos subjetivos.

[3] W. Pauli, *Physics and Knowledge* (Braunschweig, 1960).

[4] W. Heisenberg, *The Physicist's Conception of Nature* (Hutchinson, 1958).

[5] W. Heisenberg, *Naturwiss.* **38** (1951) 49.

de ortodoxo implica unanimidad de opiniones, sino sólo la presencia de ciertos rasgos comunes a las diversas corrientes de esta escuela.

Un punto crucial de discrepancia entre las diversas corrientes interpretativas de la mecánica cuántica se refiere al significado que debe atribuirse a la función de onda. La interpretación que hemos usado, según la cual ψ determina únicamente las propiedades estadísticas de un ensemble de sistemas igualmente preparados, es la llamada *interpretación estadística* o *de ensemble* de la mecánica cuántica. El primero que propuso esta interpretación fue J. C. Slater (1929) y ha sido apoyada por algunos físicos —entre quienes debe incluirse a figuras de gran relevancia como Einstein, Schrödinger, etc.—, pero goza de muy restringida popularidad. Mucho más extendida es la interpretación ortodoxa, según la cual el vector de estado ofrece una descripción *completa* del estado de *una* partícula individual; ésta es la interpretación explícitamente apoyada por Bohr, Heisenberg, Born, Dirac, etc. Esta discrepancia fundamental en la interpretación de ψ es lo que dio origen a las famosas polémicas entre Einstein por un lado y Bohr y Born por otro, que se prolongaron durante varias décadas, hasta la muerte de Einstein (1955), y que afortunadamente han sido recogidas —aunque sólo en parte— en diversas obras, cuya lectura puede ser muy instructiva.[6] Antes de analizar brevemente la controversia sobre el carácter individual o de ensemble de la descripción que ofrece la mecánica cuántica, es conveniente referirnos a ciertas implicaciones de la hipótesis sobre la completez de la descripción cuántica, tema que habremos de retomar más adelante.

Como ya sabemos, ψ no nos permite determinar el comportamiento detallado de un electrón; por ejemplo, no nos permite averiguar en qué punto de la pantalla habrá de caer un electrón dado en un experimento de difracción con varias rendijas, o qué eigenvalor de la energía habrá de resultar al medir la energía de una partícula de un paquete, o en qué momento habrá de decaer un núcleo radioactivo y en cuál dirección saldrá la partícula emitida, etc. Postular que la descripción actual es completa, aun sin poder predecir *en principio* cada resultado de un experimento, equivale a postular que la naturaleza posee elementos de incognoscibilidad. Esta actitud, que suele estar inspirada en, o al menos es reforzada por, consideraciones de índole filosófica, se opone categóricamente a la que emerge de la física no cuántica y de la ciencia en general, que conduce a la convicción, también filosófica, de que el mundo es cognoscible en principio. Esta diferencia en posición filosófica es de importancia práctica en el caso que nos ocupa, pues resolver la cuestión en un sentido o en el otro conduce a inquirir, por ejemplo, sobre el origen y naturaleza de la estocasticidad y el indeterminismo del sistema cuántico o a abstenerse de hacerlo, por considerar que la pregunta carece de sentido.

Pero volvamos al tema central. Con sus trabajos sobre los fundamentos de la mecánica cuántica, Einstein, Schrödinger, etc., trataron de mostrar que la interpretación ortodoxa de ψ es incompatible con ciertos principios físicos o metafísicos muy generales, cuya validez, para ellos, era evidente y necesaria, aunque no así para sus oponentes. Por ejemplo, en su trabajo en homenaje a Born (1953), Einstein demostró que el límite *clásico* de la función de onda de las partículas ligadas a un

[6] Algunas de las obras de interés conectadas con el tema son: *Albert Einstein, Philosopher Scientist*, editado por P. A. Schilpp (Harper, 1959; los artículos de Einstein y Bohr en esta obra pueden considerarse como un resumen de su polémica); *The Born-Einstein Letters* (MacMillan, 1971); *Letters on Wave Mechanics,* compilado por K. Przibram (Vision Press, 1967; contiene cartas de Schrödinger, Planck, Einstein y Lorentz).

pozo de potencial describe un ensemble de partículas, no una partícula individual, y argumentó que puesto que el carácter de la descripción no puede cambiar al pasar al límite, debemos concluir que en general ψ describe un ensemble. De este tipo de esfuerzos surgió una serie de resultados que son naturales si se adopta la interpretación de ensemble, pero paradójicos si se adopta la ortodoxa (paradoja de Einstein, Podolsky y Rosen, colapso de la función de onda, etc.). La conclusión que puede extraerse de estos ejemplos es que la interpretación estadística ofrece una descripción del sistema cuántico que, pese a sus limitaciones, resulta menos paradójica que la ortodoxa. Desgraciadamente, la falta de espacio nos impide desarrollar aquí este importante tema, por lo que nos limitamos a proporcionar al lector interesado algunas referencias a trabajos en los que estos problemas se estudian con más amplitud.[7]

[7] La literatura sobre el tema es vasta, difusa y confusa; para una introducción al problema, sería recomendable la lectura de los trabajos originales siguientes:

Contribución de A. Einstein en el libro *Scientific Papers Presented to Max Born* (Oliver and Boyd, 1953); en este trabajo, Einstein concluye que la mecánica cuántica "no proporciona una descripción realista del sistema individual, sino solamente afirmaciones estadísticas respecto a ensembles de sistemas". La respuesta de Born puede encontrarse en la correspondencia Born-Einstein.

A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen, *Phys. Rev.* **47** (1935) 777; A. Einstein, *Dialectica,* (1948) 320, (este trabajo se encuentra reproducido en la correspondencia Born-Einstein). En estos artículos se presenta y analiza la paradoja EPR. La respuesta de Bohr al trabajo inicial EPR se encuentra en N. Bohr, *Phys. Rev.* **48** (1935) 696.

E. Schrödinger, *Naturwiss* **23** (1935) 807. En este trabajo se presenta la famosa paradoja del gato y se discuten con detalle las paradojas de los estados entrelazados.

Una presentación lúcida de los argumentos a favor de la interpretación estadística está contenida en: L. E. Ballentine, *Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 358. El estudio cuidadoso de este artículo se recomienda ampliamente a las personas interesadas en el tema. La interpretación ortodoxa *vs.* la estadística es revisada en forma más elemental y accesible en los siguientes artículos:

L. E. Ballentine, *Am. J. Phys.* **40** (1972) 1763; L. E. Ballentine, P. Pearle, E. H. Walker, M. Sachs, T. Koga, J. Gerver B. Dewitt en "Quantum-Mechanics Debate", *Physics Today,* abril 1971, p. 36. El tema se discute también en A. A. Ross-Bonney, *Nuovo Cim.* **308** (1975) 55. Una discusión general y elemental de índole conceptual y filosófica sobre varios aspectos de la interpretación de la mecánica cuántica puede verse en: T. A. Brody, R. Cid, J. L. Jiménez, D. Levi, J. R. Martínez, P. Pereyra, R. Rechtman, M. Rosales, *Rev. Mex. Fís.* **25** (1976) E31. Para discusiones introductorias bien informadas pueden verse los libros citados en la nota al pie 23.1.

Existen naturalmente trabajos más completos de investigación sobre el contenido y significado de las discusiones entre los fundadores de la mecánica cuántica; uno de ellos sobre la polémica Einstein-Bohr, con amplia bibliografía, es C. A. Hooker en el libro *The Philosophical Challenge of the Quantum Domain* (University of Pittsburgh Press, 1972). Una colección de los trabajos originales que condujeron a la mecánica cuántica primitiva y a la mecánica matricial se encuentra en B. L. van der Waerden (ed.), *Sources of Quantum Mechanics* (Dover, 1967). Una colección análoga sobre la mecánica ondulatoria se encuentra en G. Ludwig (ed.), *Wave Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1968). Otra selección sobre la teoría cuántica es J. Leite Lopes y B. Escoubès (eds.), *Sources et évolution de la physique quantique. Textes fondateurs* (Masson, París, 1995). Una bibliografía parcial anotada sobre los fundamentos de la mecánica cuántica se ofrece en: B. S. Dewitt y R. N. Graham, "Resource letter IQM-1 on the interpretations of quantum mechanics", *Am. J. Phys.* **39** (1975) 725. Una bibliografía más amplia aunque incompleta sobre la historia y la filosofía de la física cuántica se presenta en el trabajo de D. R. Nilson en *Logic and Probability in Quantum Mechanics,* P. Suppes (ed.), Reidel Publ. Co., Dordrecht, Holanda, 1976. Otra más reciente —aunque muy parcial— es L. E. Ballentine, *Am. J. Phys.* **55** (1987) 785, "Resource letter IQM-2 on the formulations of quantum mechanics since the Bell inequalities"; véase del mismo autor *Foundations of Quantum Mechanics since the Bell Inequalities. Selected Reprints* (Am. Ass.

Creemos que con la adopción en este texto de la interpretación de ensemble ha sido posible eliminar de la exposición varias dificultades conceptuales y filosóficas, e incluso otras de naturaleza más directamente física, que son inevitables con la interpretación ortodoxa. En última instancia, es éste el motivo de nuestra selección. Sin embargo es importante recordar que la interpretación de ensemble no está libre de dificultades, con algunas de las cuales nos topamos durante la presente exposición. Por ejemplo —la más grave y que sintetiza bien el problema— es que pese a que la descripción cuántica es esencialmente estadística, la teoría cuántica no proporciona una descripción estadística consistente; recuérdense, por ejemplo, los problemas asociados a los estados entrelazados o la imposibilidad de definir unívocamente los momentos superiores de las variables dinámicas.

Existe aún al menos otro punto crucial en el que las diversas corrientes de pensamiento divergen al interpretar la mecánica cuántica: es el problema de la causalidad o acausalidad del fenómeno cuántico. Quizá la manera más simple de plantear esta disyuntiva sea la siguiente. Aceptando, como se hace siempre en mecánica cuántica, que cada electrón se comporta en forma impredecible en algún momento,[8] podemos preguntarnos sobre la naturaleza o el origen de este comportamiento aleatorio. Para la escuela ortodoxa se trata de un fenómeno irreducible a términos más elementales, inanalizable y, por lo tanto, acausal; el electrón se comporta así *per se,* el indeterminismo es la forma de ser del electrón. En particular, esta posición debe adoptarse como una conclusión necesaria si se acepta que la mecánica cuántica usual describe exhaustivamente al individuo. La interpretación de ensemble por su lado no afirma ni implica nada al respecto, por lo que en su seno coexisten la corriente acausal y, mucho menos frecuente, la causal, que considera que el comportamiento indeterminista o estocástico del electrón es el resultado de la acción de algún factor externo, básicamente independiente del electrón, al que éste está necesariamente sujeto, al menos en las condiciones actuales del conocimiento físico. Aunque este punto es de importancia secundaria para la exposición de la mecánica cuántica en su forma actual, no lo es en de modo alguno para la investigación futura. En efecto, si se acepta la posición acausal, no hay mucho más que investigar en conexión con el comportamiento aleatorio de los electrones, pero si se cree que este comportamiento aleatorio es causado por algún agente externo, es evidente que tal agente requiere una cuidadosa investigación física, lo que abre un amplio terreno de estudio.[9]

Esta última corriente de pensamiento se identifica convencionalmente con la noción de *variables ocultas,* según la cual debemos localizar la causa de la estocasticidad en la existencia de variables físicas aún desconocidas, es decir, que han

Phys. Teachers, 1988). Una amplia colección comentada de artículos fundamentales del tema se encuentra en el libro *Quantum theory and Measurement,* editado por J. A. Wheeler y W. H. Zurek (Princeton University Press, 1983).

[8] Por ejemplo, en la interpretación usada en este libro, el electrón sigue una trayectoria estocástica; en la interpretación ortodoxa, el fenómeno indeterminista se manifiesta durante la observación o la medición.

[9] Los términos causal o acausal se usan en este contexto en forma análoga a como se les maneja en el contexto de la física clásica. Es posible afinar el concepto; sin embargo, para los propósitos del presente trabajo parecen suficientes las nociones de origen clásico; su utilización aquí contribuye a evitar mayores confusiones. Esta selección excluye posibilidades tales como la de considerar formas indeterministas de causalidad, etc. En el lenguaje que estamos empleando, causalidad se refiere a una relación ontológica, mientras que determinismo (o indeterminismo) se refiere a nuestra descripción del comportamiento del sistema.

permanecido ocultas en el nivel de la descripción de la mecánica cuántica actual. En forma dominante se rechaza la necesidad de las variables ocultas[10] e incluso, la posibilidad de introducirlas, usando como argumento ciertos resultados teóricos, como los teoremas de von Neumann o de Bell estudiados en la sección 15.5. Sin embargo, no sólo la interpretación de estos teoremas ha sido controvertida, sino que se han construido teorías realistas de variables ocultas, lo que demuestra su posible existencia en principio.[11] En el presente trabajo, cuando ha habido necesidad de ello, se ha adoptado la posición causal; más aún, en las secciones 9.7, 11.4 y 17.5 se trató de identificar al agente externo (o, al menos, a uno de los agentes externos) de la estocasticidad con el campo de radiación del punto cero. La parte medular de este capítulo tiene como propósito precisamente justificar esta proposición, en la medida en que ello es posible hoy en día, cuando la teoría está aún en proceso de elaboración, lo que se verifica, dicho sea de paso, observar las variaciones que este capítulo ha sufrido con cada edición de la obra.

[10] Como se dijo, para un físico ortodoxo es el acto de medición o "la observación" —entendido esto en un sentido laxo— lo que introduce el elemento aleatorio. Esto, a pesar de que la parte formal de la teoría no contiene ningún elemento que se refiera al observador o a la observación. En la actualidad se hacen intentos serios por parte de algunos físicos ortodoxos para resolver el problema del colapso de la función de onda (o, más en general, el problema de la medición) con la introducción de conceptos como decoherencia espontánea y similares. Una exposición muy detallada y cuidadosa de esta escuela puede verse en el libro *The Interpretation of Quantum Mechanics* de R. Omnès (Princeton University Press, 1994).

[11] La primera y quizá más conocida teoría de este género —aunque no estrictamente de variables ocultas— fue propuesta por D. Bohm, *Phys. Rev.* **85** (1952) 166. Una exposición moderna de esta teoría puede verse en *The Undivided Universe* de D. Bohm y B. J. Hiley (Routledge, Londres, 1993) o en *The Quantum Theory of Motion,* P. R. Holland (Cambridge University Press, Cambridge, 1995). La actitud más frecuente dentro de la corriente que acepta las variables ocultas es de carácter "semiortodoxo". Postulando que el indeterminismo es consecuencia de la medición esta escuela trata de construir una *teoría de la medición* con variables ocultas asociadas al acto de medir. La posición adoptada en este texto va mucho más lejos: las variables ocultas se requieren para justificar la propia ecuación de Schrödinger, es decir, su introducción nos permite dar un contenido físico profundo a la actual descripción fenomenológica del comportamiento cuántico.

A lo largo de los años ha aparecido un buen número de teoremas que aducen la imposibilidad de construir teorías de variables ocultas consistentes con la mecánica cuántica, pero que dan cuenta del indeterminismo de ésta. Como hemos visto, el pionero de estos teoremas fue el de John von Neumann de 1932, al cual siguió el de Jauch y Piron (1963) y más adelante toda una serie de variantes cada vez más refinadas, como los teoremas de Destouches-Février (1945), Gleason (1957), Misra (1967), Kochen y Specker (1967), Bell (1967), Gudder (1968), Jordan y Sudarshan (1991), etc., con algunos de los cuales nos hemos encontrado a lo largo del presente volumen. Sin embargo, el análisis de los resultados obtenidos con la aplicación de estos teoremas muestra que siempre es posible construir modelos de variables ocultas que no satisfacen todos los axiomas de las correspondientes demostraciones, con lo que resulta posible darles la vuelta a tales axiomas en todos los casos. El mero hecho de que *existen* modelos de variables ocultas que reproducen *todos* los resultados cuánticos del problema respectivo demuestra que este tipo de pruebas es inconcluyente. Sin embargo, también es un hecho que cada uno de estos teoremas revela o pone énfasis en alguna característica más o menos sorprendente de la mecánica cuántica; por ejemplo, vimos en la sección 21.2 que del teorema de Gleason (y otros) se sigue que el formalismo cuántico para sistemas cuyo espacio de estados es de dimensión mayor que 2 es inconsistente con la noción de estados no dispersivos no contextuales. La contextualidad es la característica que emerge más persistentemente de este tipo de teoremas. Discusiones críticas detalladas de este tema pueden verse en las monografías *Quantum Paradoxes and Physical Reality* de Franco Selleri (Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1990), capítulo 2, y *Conceptual Foundations of Quantum Physics,* de Dipankar Home (Plenum Press, Nueva York, 1997).

Es conveniente mencionar otro punto en el que existen serias dificultades interpretativas, resultante, como los anteriores, de las limitaciones actuales de nuestro conocimiento. Nos referimos a la naturaleza del corpúsculo cuántico: se afirma indistintamente que es una onda, una partícula, que es ambas cosas en forma complementaria, o que es un ente *sui generis,* ni onda ni partícula, que goza de propiedades de ambas. Está claro que la hipótesis de que la teoría actual es completa y la ψ describe *un* corpúsculo es incompatible con la idea de un electrón corpuscular al estilo clásico; por esta razón, la interpretación ortodoxa maneja la opción de ente dual y complementario, que se manifiesta en una u otra forma, de manera mutuamente excluyente, dependiendo de la situación. Sin embargo, como hemos visto en este trabajo, si se abandona la pretensión de que la teoría actual es completa y se adopta la interpretación estadística, se hace posible entender el corpúsculo cuántico como una partícula cuyo comportamiento definitivamente se aparta del clásico. Para algunos, al menos, esta noción es más clara, aunque desde luego debe evitarse extrapolar ideas y nociones clásicas a un terreno que les puede ser ajeno. Más bien, se trata simplemente de no introducir en la teoría elementos innecesarios, confusos y faltos de adecuada justificación experimental.

El problema fundamental de la mecánica cuántica de mayor actualidad es sin duda el relacionado con la no localidad; prácticamente todas las obras que hemos citado como referencia lo tratan de una manera u otra y con mayor o menor extensión, por lo que no habremos de agregar más a la ya larga lista ofrecida. Puesto que de entre los diversos problemas fundamentales citados éste es el único al que hemos dedicado alguna atención particularizada en las secciones 8.7 y 15.5, no parece necesario abundar sobre el tema aquí.

Aun en el caso de que el lector se sienta inclinado a aceptar una interpretación de la mecánica cuántica como la expuesta en este libro, es conveniente —e incluso necesario para estar en condiciones de entender e interpretar debidamente la literatura física corriente— que se familiarice al menos con los elementos esenciales de la interpretación ortodoxa. La forma más simple de lograr este propósito es la lectura de los capítulos de fundamentación de casi cualquiera de los textos más conocidos de mecánica cuántica;[12] sin embargo, un lector interesado en ampliar y mejorar sus conocimientos del tema, deberá recurrir preferentemente a los escritos originales de los fundadores de la interpretación de Copenhague.[13]

[12] Los textos generales incluidos en la bibliografía al final del libro presentan usualmente la interpretación ortodoxa en una u otra de sus múltiples variantes; desde este punto de vista, los más característicos son los de Schiff, Messiah, Landau y Lifshitz, Dirac, etc. Una notable excepción es el texto de Sokolov, Loskutov y Ternov, que utiliza la interpretación de ensemble; desgraciadamente los argumentos dados por estos autores a lo largo del texto original (en ruso) para justificar su actitud fueron suprimidos en la traducción al inglés. Una segunda excepción es el más reciente texto de Ballentine (1990).

[13] La interpretación de Bohr puede verse en sus libros *Atomic Theory and the Description of Nature* (Cambridge, 1961), *Atomic Physics and Human Knowledge* (Interscience, 1963). La interpretación de Heisenberg se encuentra expuesta, entre otras obras, en sus libros: *The Physical Principles of the Quantum Theory* (University of Chicago Press, 1930); *The Physicist's Conception of Nature* (Hutchinson, 1958); *Physics and Philosophy—The Revolution in Modern Science* (Harper and Row, 1958). Asimismo, es de gran importancia la contribución de Heisenberg en el libro *Niels Bohr and the Development of Physics,* editado por W. Pauli con la colaboración de L. Rosenfeld y W. F. Weisskopf (Pergamon, 1955). Las posiciones de Born son analizadas en su libro *Natural Philosophy of Cause and Chance* (Oxford University Press, 1949).

Con el objeto de ayudar a sistematizar las ideas expuestas anteriormente, en el cuadro 23.1 se presentan —en forma muy esquemática y sintética— algunas de las diversas corrientes de interpretación de la mecánica cuántica, clasificadas desde el punto de vista de la interpretación del vector de estado como referente a un individuo o a un ensemble, y del significado del indeterminismo cuántico. El cuadro deja de lado toda una serie de interpretaciones propuestas por diversos autores, según las cuales $\psi(x)$ es un campo físico, no una mera amplitud de probabilidad; en esta categoría caben, por ejemplo, la interpretación de Bohm (1952), la teoría de la doble solución de de Broglie, los modelos del tipo hidrodinámico (ya prácticamente olvidados) de Madelung, Jánossy, etcétera.

*23.2. Las posibles vías de solución

El simple hecho de que exista tan amplia diversidad de opiniones respecto del significado físico del formalismo de la mecánica cuántica, y que ellas coexistan y sigan generando constantes discusiones, tanto físicas como filosóficas, demuestra que el problema de fijar el contenido físico adecuado al formalismo —el que casi nadie discute en sus aspectos fundamentales— no está aún resuelto y demanda, por lo tanto, más investigación seria y dedicada, como cualquier otro problema científico abierto e importante. Ninguna interpretación hasta hoy propuesta está libre de dificultades, aunque los problemas que cada una plantea legítimamente son diferentes. Por ejemplo, dentro del espíritu de la interpretación ortodoxa podemos preguntar por la razón *física,* es decir no formal, que impide predecir el momento en que se desintegra un núcleo, si bien se le puede determinar experimentalmente; o bien, por qué razón, si el observador y su estado mental constituyen elementos necesarios para la descripción del comportamiento del sistema total, a ellos no corresponde ningún elemento en la descripción teórica. Desde el punto de vista de la interpretación usada en este texto, son válidas las preguntas sobre la causa de la estocasticidad o del indeterminismo cuántico; o muchas otras, algunas de las cuales han sido tocadas a lo largo de la exposición.[14] Más interesante aún es notar la existencia de preguntas abiertas, que son físicamente legítimas e importantes y que valen para cualquier interpretación que se adopte. Por ejemplo, podemos preguntarnos cuál es la razón *física* (no tan sólo matemática) de que la densidad de probabilidad $\rho(x)$ de la mecánica cuántica se factorice como $\psi^*\psi$, cuál la que subyace a las desigualdades de Heisenberg o a la estabilidad atómica, etc. O bien, podríamos preguntarnos por qué no ha sido posible hasta la fecha construir una teoría sobre

[14] Podemos recordar las siguientes, a guisa de ejemplo y sin pretender ser exhaustivos: determinación de la energía absoluta del estado base de sistemas como el rotor rígido; explicación física del mecanismo de estabilidad atómica (en ausencia de correcciones radiativas); origen físico de las reglas de cuantización del momento angular (tanto para la composición de momentos angulares como para la cuantización espacial); origen y significado físico de la inexistencia general de la distribución en el espacio fase; definición general de los momentos superiores y correlaciones de las variables dinámicas; origen y significado físico de las reglas de simetrización o antisimetrización total de las funciones de onda de estados estacionarios y determinación de las condiciones precisas en las cuales se aplican o no estas reglas; mecanismo físico que establece las correlaciones entre partículas aparentemente independientes que forman un sistema estacionario, y que demanda la total (anti)simetrización de la función de onda (estados entrelazados); inexistencia de un modelo satisfactorio (no una mera descripción) para el espín del electrón; determinación de las condiciones en las cuales un sistema cuántico estacionario es ergódico; etcétera.

CUADRO 23.1. *Se clasifican genéricamente las diversas interpretaciones de la mecánica cuántica, desde el punto de vista de la interpretación del vector de estado y el origen del indeterminismo. Existen también interpretaciones en las que a $\psi(x)$ se le asigna el sentido de campo físico, no incluidas en el cuadro (Bohm, de Broglie, Jánossy, etcétera).*

INTERPRETACIÓN ORTODOXA	INTERPRETACIÓN DE ENSEMBLE	
	a) Un estado puro (y con mayor razón una mezcla) proporciona la descripción de ciertas propiedades estadísticas de un ensemble de sistemas similarmente preparados; en general, no proporcionan la descripción completa de un sistema individual.	
a) Un estado puro proporciona la descripción completa y exhaustiva de un sistema individual.	a′) La descripción probabilística es completa (o la más completa posible, o pragmáticamente completa).	a′) La descripción cuántica no es completa. Puesto que se mantiene en el nivel puramente descriptivo, se trata de una teoría fenomenológica.
b) Las leyes fundamentales de la física son probabilísticas, es decir, a partir del nivel cuántico sólo se pueden hacer afirmaciones probabilísticas. Este indeterminismo esencial e irreducible se da en el plano empírico para unos autores, pero ontológico para otros.		b) Las leyes fundamentales de la física son deterministas; no conocemos aún la causa del indeterminismo cuántico.
c) No existe la trayectoria de un electrón; todas las posiciones y momentos posibles coexisten. Una manifestación de esto son las desigualdades de Heisenberg (de incertidumbre para unos, de indeterminación para otros); ésta es la base de la dualidad onda-corpúsculo, del principio de complementariedad, etc.	c) El electrón es un corpúsculo que posee trayectoria con posición y momento definidos, aunque estocásticos; el vector de estado de un estado puro describe la distribución de posibles trayectorias. Las desigualdades de Heisenberg son relaciones necesarias entre dispersiones estadísticas.	
(Bohr, Born, Heisenberg, Dirac, etc.)	(Landé, Margenau, Popper, etc.)	(Einstein, Kemble, etc.)
INTERPRETACIÓN ACAUSAL		INTERPRETACIÓN CAUSAL

las reglas de correspondencia entre las variables clásicas y las correspondientes expresiones cuánticas, o cuál es la explicación causal del comportamiento no local característico de los sistemas cuánticos o de su comportamiento dual ondulatorio y corpuscular, incluyendo aquí la naturaleza del fotón, etcétera.

En estas condiciones, no es difícil entender que con el tiempo se han ido proponiendo no sólo diversas interpretaciones de la mecánica cuántica, sino incluso diversas teorías que tratan de dar respuesta a alguna o algunas de las muchas interrogantes abiertas. La variedad de alternativas propuestas es hoy muy grande; para tener una idea de qué tan diversas posibilidades han sido exploradas (lo que es una buena medida del grado de insatisfacción con las teorías existentes), basta analizar el libro de Jammer que trata sobre el tema: se han propuesto e investigado alternativas que van desde teorías meramente fenomenológicas expresadas en términos clásicos, hasta los tratamientos más abstractos en términos de lógicas *sui generis,*.[15] Desgraciadamente, todos estos esfuerzos no han producido hasta la fecha una alternativa a la teoría ortodoxa tan acabada como ésta, por lo que el problema básico de elaborar una teoría cuántica que sea estadística, causal y expresada en términos objetivos y realistas sigue abierto. Desde luego, esto no significa necesariamente que no sea posible construir tal teoría (sea esto dicho pese a los muchos teoremas en contra), sino tan sólo que bien puede tocarle al lector participar en su eventual construcción si pone empeño e imaginación suficientes en ello.

Entre las diversas alternativas propuestas y que están en proceso de exploración, hay una en particular, la llamada *electrodinámica estocástica* (EDE), que parece ofrecer una posibilidad real de servir de base para la ulterior fundamentación de la teoría cuántica contemporánea. Como el conocimiento de la EDE podría ser estimulante y, además, permite entender algunos de los resultados de la mecánica cuántica, pese a no ser aún una teoría acabada, dedicaremos el resto del capítulo a una breve exposición de ella.

*23.3. La electrodinámica estocástica

Hemos visto (secciones 9.7, 11.4 y 17.5) que una forma natural de entender simultáneamente la estocasticidad del movimiento de los electrones y la existencia de transiciones "espontáneas" radiativas en sistemas atómicos y moleculares, se obtiene aceptando que el campo de radiación que corresponde al vacío —a cero fotones en el lenguaje cuántico— es real y fluctuante, con energía media por modo normal $\hbar\omega/2$ y densidad espectral $\rho(\omega) = \hbar\omega^3/2\pi^2c^3$ (véase, por ejemplo, la ecuación (17.96)). Para que este postulado sea plausible, es necesario comprender primero cuál es el posible origen de este campo y mostrar, al menos cualitativamente, que con su ayuda es posible entender algunos aspectos fundamentales de los sistemas cuánticos,

[15] M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics* (Wiley Interscience, 1974). En este excelente libro (aunque desgraciadamente incompleto y no muy reciente) se estudian varias de las más importantes teorías no ortodoxas de la mecánica cuántica y es complementario a otro, también muy recomendable, en el que se expone el desarrollo conceptual de la mecánica cuántica ortodoxa: M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics,* (Mc-Graw-Hill, 1966).

además de solventar los difíciles problemas que surgen al postular su existencia. A continuación trataremos de dar una respuesta heurística a estas cuestiones.

Es evidente que, al colocar un electrón (inicialmente en reposo, si se quiere) en el seno de un campo electromagnético fluctuante, éste adquiere un movimiento aleatorio y complicado, del tipo general que se supuso en los capítulos 2 y 3 para construir la teoría de Schrödinger; esto significa que el electrón adquiere energía cinética, es decir que absorbe energía del campo. Pero, por otra parte, el movimiento que el electrón adquiere de esta manera lo hace radiar, pues toda carga acelerada radia; luego la partícula también pierde energía, emitiéndola como radiación electromagnética. En condiciones dinámicas apropiadas puede suceder que la potencia media radiada iguale a la potencia media absorbida, de tal suerte que el sistema alcance una situación de equilibrio; ésta sería la condición que determina el estado base, estable, del sistema. La solución específica de equilibrio depende, naturalmente, de las propiedades de ambas partes, campo y sistema estudiados, como tendremos oportunidad de ver más adelante.

Estas consideraciones nos permiten dar una posible respuesta a la pregunta sobre el origen del propio campo de fondo. En efecto, puesto que cada partícula cargada es un radiador elemental, el conjunto de cargas que constituyen el universo produce en cada punto del espacio un complejísimo campo de fondo, cuya naturaleza estocástica se debe precisamente al gran número de fuentes independientes que lo producen. Así, cada partícula se encuentra al menos en el seno del campo producido por el resto de partículas y, a su vez, contribuye a la generación del campo en que se mueven las demás. Cabría esperar que en el curso de la evolución del universo se hubiera alcanzado una situación de equilibrio estadístico, que sería la etapa actual, en la cual las propiedades estadísticas del campo de radiación del vacío son básicamente uniformes, isotrópicas e independientes del tiempo.[16]

Vamos a demostrar cualitativamente que las hipótesis básicas de la EDE pueden conducir en efecto a la existencia de una órbita estable para el estado base del átomo hidrogenoide (Boyer, 1975; Claverie y Diner, 1976). Considerando la órbita media como esencialmente circular en la aproximación dipolar, la potencia radiada por el electrón orbital es (véase la ecuación (9.91)):

$$P_{\text{rad}} = \frac{dW_{\text{rad}}}{dt} = \frac{2e^2}{3c^3}\omega^4 r^2, \tag{23.1}$$

donde se tomó en cuenta que para una órbita circular $|\ddot{\mathbf{r}}| = \omega|\dot{\mathbf{r}}| = \omega^2 r$. Por otra parte, sabemos que la potencia media que el electrón absorbe del campo de fondo es proporcional a la densidad espectral,[17] por lo que podemos escribir $P_{\text{abs}} = A\rho(\omega)$; para determinar el orden de magnitud de la constante A, hacemos un análisis dimensional, proponiendo que ella depende de las propiedades del electrón orbital, es decir, de e y de m; se obtiene $A \sim e^2/m$. Luego escribimos (la densidad espectral del vacío electromagnético está dada por la ecuación (17.96); el factor $4\pi^2/3$ es conveniente, como se ve, por ejemplo, a partir de la ecuación (23.2*b*)):

$$P_{\text{abs}} = \eta\frac{4\pi^2}{3}\frac{e^2}{m}\rho(\omega) = \frac{2}{3}\eta\frac{\hbar e^2}{mc^3}\omega^3, \tag{23.2a}$$

[16] Aparentemente, este argumento se publicó por vez primera en un artículo de E. Santos, *An. Real. Soc. Esp. Fís. y Quím.* **64** (1968) 317.

[17] Esta hipótesis se utilizó, por ejemplo, en la sección 9.7 para escribir la probabilidad de absorción en términos del respectivo coeficiente B_{mn} de Einstein.

donde η es un parámetro numérico del orden de la unidad, cuyo valor no interesa fijar para una estimación de órdenes de magnitud. Una forma simple semicuantitativa de verificar este resultado se obtiene al considerar el movimiento circular como la combinación de dos oscilaciones ortogonales de la misma frecuencia y usar los resultados de la sección 23.4 para calcular la potencia media cedida por el campo,

$$\overline{e\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{E}} = \frac{4\pi^2 e^2}{3m}\rho(\omega). \tag{23.2b}$$

Vemos que esta estimación asigna el valor 1 a la constante η. La condición de equilibrio se obtiene igualando las potencias medias absorbida y radiada,[18] lo que con ayuda de las ecuaciones (23.1) y (23.2a) nos lleva a

$$m\omega r^2 = \eta\hbar. \tag{23.3}$$

Vemos que la selección $\eta = 1$ conduce a la regla de cuantización de Bohr para el estado base atómico. Por lo demás, del teorema del virial se sigue para la órbita circular que (véase el problema ilustrativo 9.1):

$$E = -\overline{T} = \tfrac{1}{2}\overline{V} = -\tfrac{1}{2}m\omega^2 r^2 = -\frac{Ze^2}{2r};$$

al eliminar ω con ayuda de (23.3) obtenemos para el radio de la órbita:

$$r = \eta^2 \frac{\hbar^2}{Zme^2} = \frac{\eta^2}{Z}a_0,$$

en donde a_0 es el radio de Bohr; al sustituir obtenemos para la energía de equilibrio:

$$E_0 = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\eta^2\hbar^2}.$$

Todos estos resultados coinciden con los que predice la teoría de Schrödinger si se pone $\eta = 1$ (*cf.* las ecuaciones (13.44) y (13.51)). Es posible demostrar además que la órbita obtenida es estable. En efecto, de las ecuaciones (23.1) y (23.2) y del teorema del virial en la forma usada arriba se sigue por eliminación de ω y r que la potencia media ganada por el electrón es

$$\begin{aligned} P_{\text{gan}} \equiv P_{\text{abs}} - P_{\text{rad}} &= \text{const}\left[\eta\sqrt{\frac{2}{m}|E|} - \frac{Ze^2}{\hbar}\right] E^4 \\ &= \text{const}\cdot\eta\sqrt{\frac{2}{m}}\left[\sqrt{|E|} - \sqrt{|E_0|}\right] E^4, \end{aligned}$$

es decir,

$$P_{\text{gan}} = \text{const}'\left[\sqrt{\frac{|E|}{|E_0|}} - 1\right] E^4. \tag{23.4}$$

[18] Si igualamos la potencia absorbida por un oscilador, dada por la ecuación (23.2a), $(4\pi^2 e^2/3m)\rho(\omega)$, con la potencia radiada (23.1) escrita en la forma $P_{\text{rad}} = (2e^2/3c^3)\omega^4\overline{r^2} = (4e^2/3mc^3)\omega^2\bar{E}$, donde se ha puesto $\bar{E} = m\omega^2\overline{r^2}/2$, se obtiene $\rho(\omega) = (\omega^2/\pi^2 c^3)\bar{E}$, que es precisamente la fórmula de Planck (1.4), como es de esperarse. Podría haberse utilizado este resultado en reversa para estimar la potencia absorbida.

Supóngase ahora que $|E|$ crece porque la partícula se acerca al núcleo a partir de su distancia de equilibrio, para la cual $P_{\text{gan}} = 0$; como en este caso $|E|/|E_0| > 1$, resulta $P_{\text{gan}} > 0$, el electrón gana energía y se aleja del núcleo. Por el contrario, cuando $|E|/|E_0| < 1$, $P_{\text{gan}} < 0$ y el electrón pierde energía, regresando a su posición de equilibrio. Todos estos resultados dan un importante soporte, al menos en lo cualitativo, a la hipótesis propuesta.

Es ilustrativo aplicar consideraciones análogas a una partícula macroscópica browniana; en este caso, la densidad espectral es independiente de ω (esto es lo que se llama un *ruido blanco*) y la pérdida de energía se realiza no por radiación, sino por fricción viscosa con fuerza proporcional a la velocidad. En estas condiciones no existe órbita de equilibrio y, por tanto, el sistema clásico no forma estados ligados. Vemos que la electrodinámica estocástica, pero no cualquier teoría estocástica, ofrece la posibilidad de explicar simplemente la estabilidad del estado base de los sistemas atómicos. Además, por principio, en la EDE las órbitas que pertenecen a estados excitados puros son todas inestables o, a lo sumo, metaestables, aunque naturalmente, en esta teoría existen también estados de equilibrio a temperatura $T > 0$.

La selección del espectro $\rho \sim \omega^3$ se hizo por razones físicas. Es posible justificarlo con más rigor, mostrando que ésta es la única densidad espectral consistente con el principio relativista de la equivalencia del vacío para todos los observadores inerciales (Marshall, 1963; Boyer, 1969); en esta forma, la EDE es consistente no sólo con el principio de inercia, sino, más en general, con la relatividad especial. Una forma simple de ver esto es la siguiente. Cuando un cuerpo cargado o polarizable que se desplaza con velocidad $\mathbf{v}$ interacciona con un campo electromagnético de densidad espectral $\rho(\omega)$, el campo ejerce sobre él una fuerza $\mathbf{F}$ debida al efecto Doppler dada por

$$\mathbf{F} = A\left(\rho - \frac{1}{3}\omega\frac{\partial\rho}{\partial\omega}\right)\mathbf{v},$$

en donde la constante A depende de la geometría y los detalles del acoplamiento. Pero el campo de vacío no debe ejercer ninguna fuerza sobre un cuerpo en movimiento uniforme, independientemente de los detalles; esto se logra sólo si la densidad espectral es tal que se cumple que

$$\rho - \frac{1}{3}\omega\frac{\partial\rho}{\partial\omega} = 0. \tag{23.2c}$$

La solución de esta ecuación diferencial es $\rho = a\omega^3$, como podíamos prever. Por otro lado, siendo la densidad espectral del campo de radiación de fondo proporcional a $\hbar$, debemos esperar que todas las propiedades estocásticas del sistema cuántico dependan de la constante de Planck, cosa que en efecto sucede. Vemos que en esta teoría la constante de Planck mide naturalmente las fluctuaciones atérmicas en el sistema cuántico, generadas por su interacción con el campo de vacío. Esta simple observación sugiere ya una interpretación, por ejemplo, de las desigualdades de Heisenberg como resultantes de la interacción del sistema con el campo de vacío.

Según la EDE, la existencia del campo estocástico de radiación de fondo, además de inducir las propiedades cuánticas de los sistemas atómicos, produce una serie de efectos físicos adicionales, conectados con el hecho de que los sistemas microscópicos quedan sujetos a fluctuaciones atérmicas. Cuando la energía asociada

a estas vibraciones del punto cero resulta comparable o mayor que la asociada a los movimientos térmicos, aparecen propiedades estadísticas y termodinámicas en el sistema que difieren de las correspondientes propiedades clásicas; éstos son efectos que suelen identificarse como cuánticos. Por otro lado, el campo de fondo interactúa con la materia, lo que significa que la presencia de materia modifica el propio campo de radiación y da lugar a la aparición de fuerzas entre los cuerpos. Con base en estas ideas, es posible calcular, por ejemplo, las fuerzas de Casimir y otras fuerzas de dispersión, tanto entre conductores macroscópicos como entre corpúsculos, obteniéndose resultados correctos. El lector interesado en conocer con más detalle estas teorías, que son un soporte importante de los postulados de la EDE, puede consultar el trabajo de revisión de Boyer.[19]

Para concluir esta sección, es conveniente recalcar que el hecho de que el campo de fondo interactúa con la materia puede servir de base para construir un argumento heurístico que explica una de las propiedades más extravagantes de los sistemas cuánticos. Tenemos en mente los problemas de no localidad, es decir, el hecho de que, por ejemplo, una modificación arbitraria en una parte del dispositivo experimental (como abrir una rendija) puede producir modificaciones en las trayectorias de electrones aparentemente independientes, pero que se mueven en otra parte del dispositivo experimental (por ejemplo, que pasan por otra rendija cercana). Para entender esto, basta observar que cualquier modificación del dispositivo afecta el patrón del campo de fondo en *toda* la vecindad; esto a su vez modifica el movimiento de los electrones que cruzan la región afectada, debido a su acoplamiento con el campo. Una explicación similar permite entender cualitativamente los fenómenos ondulatorios de las partículas, como manifestaciones de las propiedades del campo de fondo con el que interactúan. Cabría esperar que un mecanismo similar de acoplamiento entre partículas a través del campo de fondo permitiría explicar la aparición de correlaciones en el estado estacionario de sistemas constituidos por varias partículas en la teoría clásica independientes lo cual nos brindaría un soporte para entender el origen de las estadísticas cuánticas. Sin embargo, éstos siguen siendo problemas aún abiertos.

Es oportuno agregar alguna consideración sobre los problemas que crea la introducción del campo de vacío como un campo real. El más obvio es que la energía que contiene es infinita, pues está constituido por un número infinito de modos, cada uno de ellos con energía $\hbar\omega/2$. Sobre este problema se ha escrito y trabajado mucho, pues es parte de las teorías cuánticas contemporáneas. No es éste el lugar para entrar en detalles, por lo que sólo agregaremos que, aunque se han sugerido varias soluciones plausibles, se trata de un problema aún no resuelto, pero propio de la física contemporánea y no exclusivo de la EDE, lo que, en alguna forma, lo mitiga: si la teoría cuántica ha podido sobrevivir pese a él, su presencia no es razón para invalidar a priori una teoría prometedora. Un problema similar, pero éste sí propio de la EDE, es que aparentemente las fluctuaciones del campo de fondo deberían velar las placas fotográficas y entorpecer la visión. El problema no aparece en la teoría cuántica porque la teoría de la detección se construye *ad hoc,* poniendo de lado el campo de vacío, cosa que obviamente no es posible hacer en

[19] T. H. Boyer, *Phys. Rev.* **D11** (1975) 790. Este artículo incluye una lista de los trabajos previos de este autor sobre la EDE.

la EDE. Algunos pasos iniciales se han dado ya, con resultados que apuntan hacia una posible solución positiva de estas dificultades.

*23.4. El oscilador armónico

Con el objeto de investigar las posibilidades concretas que ofrece la EDE como fundamento de la teoría cuántica, es conveniente analizar el oscilador armónico, problema que tiene solución exacta en la aproximación dipolar eléctrica. En la exposición de este tema seremos muy esquemáticos y omitiremos en lo esencial las demostraciones; el lector interesado puede ver los detalles en la literatura especializada.[20]

La ecuación de movimiento del oscilador unidimensional no relativista que puede usarse en la EDE es precisamente la ecuación (1.25):

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \tau \dddot{x} = \frac{e}{m} E(t), \tag{23.5}$$

en donde

$$\tau = \frac{2e^2}{3mc^3}. \tag{23.6}$$

Como se explicó en la sección 1.5, la fuerza $m\tau\dddot{x}$ representa la reacción de radiación, mientras que el término eE describe la fuerza estocástica que el campo del vacío ejerce sobre el electrón. Para simplificar la solución, hemos supuesto que el sistema por estudiar tiene dimensiones pequeñas respecto de las longitudes de onda de mayor interés, por lo que es legítimo considerar que el vector eléctrico E es esencialmente independiente de la posición (ésta es la aproximación de onda larga o dipolar, definida en la sección 17.5); además, se han despreciado enteramente los efectos magnéticos del campo. La ecuación de movimiento (23.5) es una ecuación diferencial estocástica, o sea cada diferente realización del campo estocástico $E(t)$ produce una diferente trayectoria, aun para condiciones iniciales iguales. Como de antemano no podemos conocer cuál de las infinitas diferentes funciones $E(t)$ se habrá de realizar en un caso particular, esta ecuación sólo nos permite hacer predicciones estadísticas sobre las trayectorias a partir de las propiedades estadísticas del campo externo E. Las ecuaciones de movimiento de este tipo reciben el nombre genérico de *ecuación de Langevin;* más específicamente, a la ecuación de Langevin de la EDE se le llama a menudo *ecuación de Braffort-Marshall.*

Para estar en condiciones de resolver la ecuación (23.5), debemos especificar las propiedades estadísticas del campo de radiación del punto cero; para ello procedemos como sigue. Sea $\tilde{E}(\omega)$ la transformada de Fourier de $E(t)$:

[20] Los primeros trabajos consagrados al tema fueron, aparentemente, los de P. Braffort y C. Tzara, *C. R. Acad. Sc.* (París) **239** (1954) 1779, y A. A. Sokolov y V. Tumanov, *JETP* (USSR) **3** (1956) 958. El tema fue ulteriormente desarrollado por diversos autores. Una visión general de la EDE hasta 1982 puede verse en el artículo de L. de la Peña en el libro *Stochastic Processes Applied to Physics and Other Related Fields,* B. Gómez, S. M. Moore, A. Rueda, editores (Word Scientific, Singapur, 1983). Para una exposición más completa y reciente, que incluye la óptica estocástica, puede verse la monografía *The Quantum Dice. An Introduction to Stochastic Electrodynamics,* L. de la Peña y A. M. Cetto (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1996).

$$\tilde{E}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t}\, dt, \tag{23.7a}$$

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i\omega t}\, d\omega, \tag{23.7b}$$

$$\tilde{E}^*(\omega) = \tilde{E}(-\omega). \tag{23.7c}$$

Proponemos que las amplitudes $\tilde{E}(\omega)$ de campo de vacío tienen una distribución gaussiana; ésta es la proposición a la vez más simple y natural para este campo, dada la enorme complejidad de su fuente. Como se trata del campo del vacío, el promedio sobre todas sus posibles realizaciones —es decir, sobre el ensemble— debe ser nulo; si denotamos este promedio con $\langle\rangle$, obtenemos que

$$\langle E(t)\rangle = 0, \qquad \langle \tilde{E}(\omega)\rangle = 0. \tag{23.8}$$

Para caracterizar completamente la distribución gaussiana, basta especificar alguna otra propiedad, como la autocorrelación del campo; esto lo podemos hacer fácilmente en términos de la densidad espectral $\rho_0(\omega)$, que suponemos conocida y dada por la ecuación (17.96), es decir,

$$\rho_0(\omega) = \frac{\hbar}{2\pi^2 c^3}\omega^3. \tag{23.9}$$

La densidad de energía del campo del punto cero podemos escribirla en cualquiera de las siguientes formas alternativas (E representa una componente cartesiana del campo $\mathbf{E}$):

$$\begin{aligned} u &= \frac{\langle \mathbf{E}^2(t)\rangle}{4\pi} = \frac{3}{4\pi}\langle E^2(t)\rangle \\ &= \frac{3}{4\pi}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \langle \tilde{E}(\omega)\tilde{E}^*(\omega')\rangle e^{i(\omega-\omega')t} \\ &= \int_0^{\infty} \rho_0(\omega)\, d\omega = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0(\omega)\, d\omega, \end{aligned}$$

donde se definió $\rho(-\omega) = \rho(\omega)$, $\omega > 0$. Para que la tercera y la última igualdades se cumplan, se requiere que

$$\langle \tilde{E}(\omega)\tilde{E}^*(\omega')\rangle = \frac{4\pi^2}{3}\rho_0(\omega)\delta(\omega-\omega'). \tag{23.10}$$

Este resultado implica que la densidad espectral es esencialmente la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del campo:

$$\langle E(t')E(t)\rangle = \frac{2\pi}{3}\int \rho_0(\omega) e^{i\omega(t'-t)}\, d\omega. \tag{23.11}$$

En lo sucesivo supondremos que las amplitudes estocásticas $\tilde{E}(\omega)$ del campo libre del vacío satisfacen la ecuación (23.10), en donde $\rho(\omega)$ está dada por la ecuación (23.9).

Para estudiar el estado base del oscilador, deberemos prestar atención a la solución estacionaria de la ecuación (23.5); ésta se construye tomando su transformada de Fourier, despejando la transformada de Fourier de $x(t)$, calculando la

transformada inversa y despreciando la parte transitoria de la solución. El resultado puede escribirse en la siguiente forma aproximada

$$x(t) = \frac{e}{m\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{E}(\omega) e^{i\omega t}}{(1 - i\tau\omega)\left[\omega_0^2 + (\frac{1}{2}\tau\omega_0^2 + i\omega)^2\right]}\, d\omega. \tag{23.12}$$

Es a partir de esta expresión de donde obtendremos información estadística sobre el comportamiento del oscilador armónico en el estado estacionario.[21] Por ejemplo, al promediar la expresión (23.12) sobre el ensemble y tomando en cuenta la ecuación (23.8), vemos de inmediato que, en equilibrio, las partículas permanecen en promedio centradas en el origen:

$$\langle x(t) \rangle = 0. \tag{23.13}$$

Para la autocorrelación de la posición obtenemos, usando la ecuación (23.10):

$$\langle x(t')x(t) \rangle = \frac{\hbar e^2}{3\pi m^2 c^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|\omega|^3 e^{i\omega(t'-t)}}{(1 + \tau^2\omega^2)|\omega_0^2 + (\frac{1}{2}\tau\omega_0^2 + i\omega)^2|^2}\, d\omega. \tag{23.14}$$

Con $t' = t$ obtenemos de aquí una fórmula integral para la variancia de x. Es fácil calcular la integral en forma aproximada tomando en cuenta que el integrando tiene un máximo muy agudo a la frecuencia de resonancia, lo que permite sustituir ω por ω_0 en todas partes, salvo donde aparezca la diferencia $\omega - \omega_0$; con esta aproximación se obtiene

$$\sigma_x^2 \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \frac{\hbar}{2m\omega_0}. \tag{23.15}$$

En forma análoga pueden calcularse los momentos superiores $\langle x^n(t) \rangle$ y demostrar que corresponden a una distribución de x gaussiana con valor medio nulo y variancia σ_x^2. Por lo tanto, la densidad espacial debidamente normalizada a la unidad es

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-x^2/2\sigma_x^2} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}}\, e^{-m\omega_0 x^2/\hbar}, \tag{23.16}$$

resultado que coincide con el cuántico.

El cálculo de los momentos de p (o superiores de x) es un tanto más complicado; la dificultad tiene el siguiente origen. Si derivamos la expresión (23.12) respecto del tiempo, obtenemos que la velocidad $\dot{x}(t)$ queda expresada por una integral análoga a la de la ecuación (23.12), salvo por un factor adicional $i\omega$; por lo tanto, la expresión para $\sigma_{\dot{x}}^2 = \langle \dot{x}^2(t) \rangle$ es análoga a la que se obtiene para σ_x^2, salvo por un factor ω^2 en el integrando, lo que hace a la integral formalmente divergente. La razón de la divergencia podemos localizarla, a su vez, en la forma de la densidad espectral propuesta, ecuación (23.9), que como es evidente pierde sentido a frecuencias arbitrariamente altas. Para corregir esta deficiencia, basta introducir un corte en $\rho_0(\omega)$ a partir de una cierta frecuencia ω_c, que usualmente se toma del orden de

[21] De manera análoga puede estudiarse el problema no estacionario y demostrar que todas las expresiones estacionarias se obtienen de la solución general en el límite $t \to \infty$. Esto significa que, independientemente de las condiciones iniciales (mientras sean representativas), el sistema alcanzará un estado de equilibrio que, como veremos, corresponde al estado base de la mecánica cuántica.

$mc^2/\hbar$ para hacerla corresponder con la energía propia del electrón y la aparición de efectos relativistas importantes. Sin embargo, podemos proceder más simplemente y no vernos obligados a introducir el corte ultravioleta, asignando la contribución infinita, no a la energía cinética de la partícula, sino al campo. Para hacer esto, definimos el momento de la partícula mediante la relación usual de la mecánica newtoniana $\dot{p} = f$, lo que equivale a introducir el momento canónico en vez del mecánico, con lo que, usando la ecuación (23.5), se obtiene

$$\dot{p} = -m\omega_0^2 x = m\ddot{x} - m\tau\dddot{x} - eE = m\ddot{x} - m\tau\dddot{x} + \frac{e}{c}\dot{A} = \frac{d}{dt}\left(m\dot{x} - m\tau\ddot{x} + \frac{e}{c}A\right)$$

(para escribir este resultado se tomó en cuenta que $E = -\frac{1}{c}\frac{\partial A}{\partial t}$ y que en la aproximación de onda larga $\frac{\partial A}{\partial x} = 0$, por lo que podemos igualar las derivadas parcial y total del potencial vectorial $A(t)$ respecto del tiempo). Al integrar el resultado anterior, obtenemos la expresión buscada para el momento lineal de la partícula:

$$p = m\dot{x} - m\tau\ddot{x} + \frac{e}{c}A(t). \tag{23.17}$$

La determinación de los momentos de $p(t)$ se hace ahora en forma enteramente análoga a la empleada para calcular los de $x(t)$; usando el mismo tipo de aproximaciones para evaluar las integrales, se obtiene

$$\langle p(t)\rangle = 0, \tag{23.18}$$

$$\sigma_p^2 \equiv \langle(\Delta p)^2\rangle = \langle p^2(t)\rangle - \langle p(t)\rangle^2 = \tfrac{1}{2}m\hbar\omega_0. \tag{23.19}$$

Ésta claro que la densidad de partículas en el espacio momental $\pi(p)$ es una gaussiana con media cero y variancia σ_p^2, resultado que corresponde a las predicciones de la mecánica cuántica, igual que las ecuaciones (23.18) y (23.19). Ahora podemos calcular la energía media del estado base,

$$E = \langle\hat{H}\rangle = \langle\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2\rangle = \frac{\sigma_p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2\sigma_x^2, \tag{23.20}$$

lo que da

$$E = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_0, \tag{23.21}$$

precisamente el resultado de la mecánica cuántica.

Todas las propiedades estadísticas del oscilador armónico descrito por la ecuación (23.5) antes calculadas coinciden precisamente con las cuánticas; sin embargo, es conveniente hacer aquí dos observaciones para recalcar mejor no sólo el paralelismo, sino los puntos en los cuales ambas teorías divergen. El primer comentario tiene que ver con la dispersión de la energía; si al usar los métodos estocásticos anteriores calculamos $\sigma_E^2 = \langle\hat{H}^2\rangle - \langle\hat{H}\rangle^2$, obtenemos un resultado diferente de cero (véase el problema 23.6), mientras que la mecánica cuántica predice que $\langle\psi_0|(\Delta\hat{H})^2|\psi_0\rangle$ es nulo, pues se trata de un eigenestado del hamiltoniano. Este tipo de discrepancias entre ambas teorías es general, pues en la teoría estocástica los estados estacionarios tienen una distribución de energías, no una energía fija. Aunque más adelante tendremos oportunidad de ampliar este punto, es conveniente insistir aquí en que las cantidades σ_E^2 y $\langle(\Delta\hat{H})^2\rangle_{\text{cuántico}} = \langle\psi_0|\hat{H}^2 - E^2|\psi_0\rangle$ son conceptualmente distintas,

por lo que no es sorprendente que sus valores sean diferentes; lo que hay que evitar es confundirlas. Para aclarar el punto, basta que tomemos en cuenta que en el cálculo de σ_E^2 se utiliza la distribución en el espacio fase, mientras que para evaluar el resultado cuántico $\langle\psi_0|(\Delta\hat{H})^2|\psi_0\rangle$ se utiliza la función de onda de Schrödinger. Con el fin de precisar ideas, supongamos que $P(x,p,t)$ representa la distribución en el espacio fase; en términos de ella, la densidad en el espacio de configuración es

$$\rho(x,t) = \int P(x,p,t)\,dp, \tag{23.22}$$

mientras que la densidad en el espacio momental es

$$\pi(p,t) = \int P(x,p,t)\,dx. \tag{23.23}$$

Ambas distribuciones marginales $\rho(x)$ y $\pi(p)$ están dadas por las relaciones usuales de la mecánica cuántica

$$\rho(x,t) = |\psi(x,t)|^2, \tag{23.24}$$

$$\pi(p,t) = |\phi_p(p,t)|^2, \tag{23.25}$$

donde $\psi(x)$ y $\phi_p(p)$ están relacionadas por una transformación de Fourier, como vimos en la sección 10.3. Sin embargo, el conocimiento de estas distribuciones marginales no nos permite reconstruir cabalmente la densidad $P(x,p)$, por carecer de información sobre la correlación de las variables x y p. Como sabemos, debemos esperar que los promedios de cantidades como $x^n p^m$ calculados con los métodos estocásticos y los cuánticos difieran en general, pues mientras la teoría estocástica predice una determinada distribución en el espacio fase, ésta no está unívocamente definida en el caso cuántico. Por ejemplo, al calcular el valor esperado de H^2 del oscilador armónico, requerimos determinar el valor medio del término cruzado $\omega_0^2 x^2 p^2/2$, que no está definido en la versión cuántica mientras no se fije una regla de correspondencia para el producto x^2p^2. La conclusión de este análisis es que se requiere cautela para interpretar las dispersiones y, en general, los momentos $\langle x^n p^m\rangle$ que da la mecánica cuántica, pues, como hemos visto, esta teoría maneja variables parcialmente promediadas en vez de una densidad en el espacio fase.[22]

El segundo comentario se refiere a la determinación de la energía. El cálculo que hicimos para arribar al resultado (23.21) fue aproximado, lo cual significa que hay correcciones a la energía no contenidas en él. En efecto, la EDE ofrece una descripción de la situación física (en la aproximación no relativista) que toma en cuenta explícitamente la interacción del electrón con el campo de radiación de fondo. Debemos esperar, en consecuencia, que la descripción de la EDE corresponda no a la de la mecánica cuántica, sino a la de la electrodinámica cuántica (en la aproximación no relativista) e incluya, por lo tanto, las correcciones radiativas, es decir, las correcciones que en la teoría cuántica son debidas a la interacción de la partícula con el vacío electromagnético. Estas correcciones a la energía son esencialmente dos, de naturaleza distinta. Por un lado está la corrección al eigenvalor

[22] Recuérdese que, por ejemplo, el valor medio de p se calcula como $m\,\langle v(x)\rangle$, es decir, como el valor esperado de la velocidad local de flujo, cantidad esta última que describe el movimiento medio que ocurre en la vecindad del punto x y no la velocidad instantánea de cada partícula en dicha vecindad.

$\hbar\omega_0/2$, que es precisamente el corrimiento Lamb (véase la figura 15.5) del oscilador armónico. Por otro lado, las fluctuaciones del vacío inducen un cambio en la energía propia de la partícula (aun de la partícula libre), lo que suele interpretarse como un cambio, es decir, una renormalización, de la masa de la partícula libre. Ambas correcciones pueden determinarse calculando más cuidadosamente las integrales correspondientes, obteniéndose resultados equiparables a los de la electrodinámica cuántica no relativista. Por brevedad, remitimos al lector interesado a la literatura citada para ampliar el tema;[23] lo que nos interesa recalcar aquí es que la EDE explica el corrimiento Lamb de los niveles atómicos precisamente como un efecto de las fluctuaciones del vacío, como se indicó en la sección 15.4.

Es posible generalizar el procedimiento usado en el cálculo anterior y construir la densidad que describe osciladores en equilibrio con el campo de radiación a temperatura arbitraria $T > 0$. La idea básica es que si en vez de la densidad espectral $\rho_0(\omega)$ que corresponde a $T = 0$ usamos la distribución completa de Planck (con energía del punto cero) a temperatura T, la que en términos de la variable $\beta E_0 = \hbar\omega/2kT$ (véase la ecuación (21.65)) se escribe, según se sigue de la ecuación (21.61), como:

$$\rho_T(\omega) = \rho_0(\omega)\frac{e^{2\beta E_0}+1}{e^{2\beta E_0}-1} = \rho_0(\omega)\frac{e^{\beta E_0}+e^{-\beta E_0}}{e^{\beta E_0}-e^{-\beta E_0}},$$

es decir

$$\rho_T(\omega) = \rho_0(\omega)\coth\beta E_0, \tag{23.26}$$

entonces todos los resultados anteriores son directamente aplicables al caso $T > 0$ con la simple sustitución de $\rho_0(\omega)$ por $\rho_T(\omega)$. Por lo tanto, la densidad de equilibrio es

$$\rho(x;T) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar\coth\beta E_0}}\exp\left[-\frac{m\omega_0}{\hbar}x^2\,\mathrm{tgh}\,\beta E_0\right], \tag{23.27}$$

y la energía media calculada con esta densidad resulta

$$E = E_0\coth\beta E_0. \tag{23.28}$$

Éstos son los resultados antes obtenidos, las ecuaciones (21.68) y (21.70), que emplearon los métodos de la mecánica cuántica estadística. Si desarrollamos los resultados en serie de Taylor respecto de la variable $e^{-2\beta E_0}$ puede obtenerse una descripción formal en términos de los estados excitados del oscilador armónico. En particular, haciendo un desarrollo en serie de Taylor escribimos

$$\overline{E} = E = E_0\frac{1+e^{-2\beta E_0}}{1-e^{-2\beta E_0}} \equiv \frac{1}{Z}\sum_n E_n e^{-2\beta E_0 n}, \tag{23.29}$$

la función de partición Z queda dada por la expresión ya conocida, ecuación (21.58),

$$Z = \sum_n e^{-2\beta E_0 n} = \frac{1}{1-e^{-2\beta E_0}},$$

y se obtiene para los coeficientes E_n el resultado usual $E_n = E_0(2n+1)$ (véase el problema 23.7); al desarrollar la densidad de partículas en la forma característica de una mezcla en equilibrio, que corresponde al ensemble canónico:

[23] Véase en particular la monografía citada al final de la nota al pie 20 de este capítulo.

$$\rho(x) = \frac{1}{Z}\sum_n \rho_n(x) e^{-(2n+1)\beta E_0}, \tag{23.30}$$

se obtiene para la densidad espacial del estado n la correspondiente expresión cuántica $\rho_n(x) = |\psi_n(x)|^2 = C_n^2 \exp\left[-x^2/2\sigma_x^2\right] H_n^2(x)$. Estos resultados corroboran que el peso del estado n en la matriz de densidad que describe al ensemble de osciladores en equilibrio con el campo de radiación a temperatura T es $w_n = e^{-2\beta E_0 n}$, que fue precisamente el postulado con que se construyo en la sección 21.4 la matriz de densidad de estados en equilibrio. Aquí aparece como resultado de la EDE en conjunción con la ecuación (23.26).[24]

Para estudiar el decaimiento de los estados excitados, construimos un ensemble fuera de equilibrio y estudiamos su evolución hacia el equilibrio. Esto lo podemos lograr fácilmente tomando $T = 0$, pero colocando inicialmente a las partículas en reposo fuera del origen, con una distribución espacial gaussiana, cuya variancia sea esencialmente la que corresponde al equilibrio. En este caso, la solución de la ecuación de Braffort-Marshall sería la dada por (23.16), pero con el centro de la gaussiana desplazado por la desviación media instantánea de las partículas. Como el movimiento medio del paquete (promediado sobre algunas oscilaciones) satisface la ecuación

$$\dddot{\overline{x}} + \omega_0^2 \dot{\overline{x}} - \tau \ddot{\overline{x}} = 0, \tag{23.31a}$$

su valor instantáneo es, aproximadamente,

$$\overline{x}(t) = x_0 e^{-\gamma t} \cos \omega_0 t, \tag{23.31b}$$

en donde

$$\gamma = \tfrac{1}{2}\tau\omega_0^2 \tag{23.32}$$

y x_0 representa la posición media inicial de las partículas. Por lo tanto, podemos escribir la densidad de partículas en la forma dada por la ecuación (23.16), pero con el origen desplazado por la cantidad $\overline{x}(t)$:

$$\rho(x,t) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega_0}{\hbar}[x - \overline{x}(t)]^2\right]. \tag{23.33}$$

Si en esta expresión hacemos por un momento $\gamma = 0$, recuperamos la densidad dada por el paquete estudiado en las secciones 11.1 y 11.6, ecuaciones (11.10) y (11.68). Vemos que a los efectos cuánticos usuales, al utilizar la expresión (23.31b) estamos agregando los debidos a la reacción de radiación, es decir, estamos introduciendo una corrección radiativa. En la sección 11.6 vimos que el peso $w_n(0)$ con que el estado n contribuye a esta densidad está dado por la ecuación (11.71), es decir,

$$w_n(0) = \frac{1}{n!}\left(\frac{m\omega_0}{2\hbar}x_0^2\right)^n \exp\left[-\frac{m\omega_0}{2\hbar}x_0^2\right].$$

[24] Este resultado hace evidente la necesidad de contar con una derivación propia de la EDE de la distribución de Planck. Por supuesto, el problema ha recibido bastante atención y puede considerarse relativamente resuelto; en la literatura citada pueden encontrarse las referencias apropiadas.

Si hacemos aquí la sustitución $x_0 \to x_0 e^{-\gamma t}$, obtenemos que en el estado (23.33) este peso evoluciona con el tiempo siguiendo la ley

$$w_n(t) = w_n(0) \exp\left[-2\gamma n t - \frac{m\omega_0}{2\hbar} x_0^2 (e^{-2\gamma t} - 1)\right]. \tag{23.34}$$

El primer término del exponencial describe lo que es propiamente el decaimiento del estado n, pues el segundo término describe la evolución del paquete (lo podemos hacer arbitrariamente pequeño con una selección apropiada de la condición inicial x_0). Esto significa que para el estado n podemos escribir

$$w_n(t) = \text{const} \times e^{-t/T_n},$$

en donde T_n es la vida media del estado n, dada por

$$T_n = \frac{1}{2\gamma n} = \frac{1}{\tau \omega_0^2 n} = \frac{3mc^3}{2e^2\omega_0^2} \frac{1}{n}. \tag{23.35}$$

Éste es precisamente el resultado obtenido en la sección 11.3: $T_n = (A_{n\to n-1})^{-1}$, en donde $A_{n\to n}$ es un coeficiente de Einstein (véase la ecuación (11.39a)). El resultado es el correcto porque el cálculo anterior toma en cuenta las dos contribuciones complementarias a la probabilidad $A_{n\to n}$, es decir, la presencia de las fluctuaciones del vacío y la reacción de radiación (véase la nota 26 del capítulo 9).

Para ver cómo decae la energía media hacia el valor E_0 que corresponde al equilibrio, basta determinar $\langle \hat{H} \rangle$ con la densidad (23.33); el cálculo es inmediato y da

$$E = E_0 \left(1 + \frac{m\omega_0}{\hbar} x_0^2 e^{-2\gamma t}\right). \tag{23.36}$$

Al derivar esta ecuación se obtiene

$$\frac{dE}{dt} = -2\gamma (E - E_0). \tag{23.37}$$

Estos resultados muestran un decaimiento exponencial de la energía con vida media $2\gamma = \tau\omega_0^2$, que corresponde a la de la componente de la densidad (23.33) que decae más lentamente. La fórmula (23.37) generaliza la ecuación (11.39b) encontrada previamente.

Para concluir la presente descripción del oscilador armónico según la EDE, es conveniente decir algunas palabras sobre las desigualdades de Heisenberg. Por simple observación, podemos notar que las ecuaciones (23.15) y (23.19) que determinan las dispersiones en el estado base satisfacen las desigualdades de Heisenberg para el caso de mínima dispersión:

$$\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle = \tfrac{1}{4}\hbar^2.$$

Sin embargo, en principio nada nos impide proponer como condiciones iniciales para la solución de la ecuación (23.5) las que corresponden a dispersiones de x y p arbitrarias y, en particular, tales que se violen las desigualdades de Heisenberg. Por ejemplo, podríamos suponer que la distribución inicial tiene la forma $\delta(x - x_0)\delta(p - p_0)$. En este caso, el sistema se encontraría inicialmente fuera de equilibrio y evolucionaría en la dirección en que aumentan las dispersiones de x y p, debido al

movimiento estocástico que el campo de fondo imprime a los electrones; la mecánica cuántica nos dice que llegará un momento a partir del cual se satisfacen ya las desigualdades de Heisenberg. Cuando éste es el caso, podemos decir que el sistema entra en lo que llamaremos el *régimen cuántico,* en el que se cumplen las leyes de la mecánica cuántica; antes de que se establezca este régimen, pueden violarse las desigualdades de Heisenberg, lo que significa que no se cumple la ecuación de Schrödinger. En esta forma, vemos que la mecánica cuántica debe entenderse como el límite a tiempos grandes de la descripción que ofrece la EDE; es decir, la EDE podría permitir generalizar la mecánica cuántica para estar en condiciones de estudiar el comportamiento del sistema en condiciones iniciales arbitrarias y para tiempos arbitrariamente cortos, cuando los fenómenos radiativos pueden ser importantes, no meras correcciones.

*23.5. Posibilidades y limitaciones de la electrodinámica estocástica estándar.

La electrodinámica estocástica ha permitido abordar con éxito variado diversos problemas, reproduciendo los correspondientes resultados cuánticos, como el de la distribución de Planck, las fuerzas de van der Waals y de Casimir, el diamagnetismo y el paramagnetismo de los sistemas atómicos, las correcciones radiativas atómicas, etc., e incluso ha dado lugar al nacimiento de una nueva rama de la física teórica, la llamada *óptica estocástica,* teoría que ha permitido dar una interpretación realista a varios fenómenos de la óptica cuántica. Sin embargo, la aplicación de la teoría a sistemas no lineales —como los átomos— condujo a graves inconsistencias con la mecánica cuántica, las que podemos esbozar como sigue.

Para el caso de un potencial externo arbitrario $V(\mathbf{r})$, la ecuación de movimiento que sustituye a la ecuación (23.5) es

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V + m\tau\dddot{\mathbf{r}} + e\mathbf{E}(t); \tag{23.38}$$

al multiplicar por $\dot{\mathbf{r}}$ obtenemos

$$\dot{\mathbf{r}}\cdot(m\ddot{\mathbf{r}} + \nabla V) = \frac{d}{dt}(\tfrac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2 + V) = m\tau\dot{\mathbf{r}}\cdot\ddddot{\mathbf{r}} + e\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{E}.$$

Con la energía media del sistema definida como $\mathcal{E} = \langle m\dot{\mathbf{r}}^2/2 + V\rangle$, el promedio de la ecuación anterior da la siguiente ecuación de balance energético:

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = m\tau\langle\dot{\mathbf{r}}\cdot\dddot{\mathbf{r}}\rangle + e\langle\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{E}\rangle,$$

por lo que para un estado estacionario, la condición de equilibrio $\dot{\mathcal{E}} = 0$, expresada como resultado del balance entre la potencia media radiada y absorbida, es

$$m\tau\langle\dot{\mathbf{r}}\cdot\dddot{\mathbf{r}}\rangle + e\langle\dot{\mathbf{r}}\cdot\mathbf{E}\rangle = 0. \tag{23.39}$$

En el desarrollo inicial de la EDE fue usual considerar que en la ecuación (23.38) los términos de reacción de radiación $m\tau\dddot{\mathbf{r}}$ y de fuerza eléctrica fluctuante $e\mathbf{E}$ pueden tratarse como perturbaciones de la ecuación clásica $m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V$, por lo que, a su vez,

$\mathbf{r}$ puede expresarse en la forma $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\text{clás}} + \delta\mathbf{r}$, con $\delta\mathbf{r}$ una "corrección" a la solución no perturbada $\mathbf{r}_{\text{clás}}$. Si se usa este desarrollo perturbativo —que es esencialmente un desarrollo en potencias de la carga eléctrica e— y la solución clásica se expresa en términos de su transformada de Fourier $\tilde{x}$ con amplitud $\tilde{x}_k$ para la frecuencia $\omega_k = \omega_{0i}k_i$, la ecuación (23.39) da a orden e^2:

$$\sum_k \left[\omega_k^4 - 2\pi^3 c^3 k_i \frac{\partial}{\partial J_i}\omega_k \rho(\omega_k)\right] |\tilde{x}_k|^2 = 0. \tag{23.40}$$

Aquí ∂_{J_i} representa el operador de derivación respecto a las variables de acción $J_i = \int p_i\, dq_i$ del problema clásico múltiple periódico correspondiente, con frecuencias orbitales $w_{0i}(J)$. El punto está en que no basta con demandar que (23.40) se cumpla, sino que debemos exigir que cada término de la suma se anule por separado, pues debe existir equilibrio *en cada frecuencia,* es decir, *un balance detallado.* De no ser así, aunque la energía total se conservara, el sistema mecánico estaría bombeando permanente y periódicamente energía de unos modos del campo a otros, por lo que no se trataría de un verdadero estado de equilibrio. Ahora bien, como $\omega_k \sim k$, para que (23.40) se cumpla término a término se requiere que $\rho(\omega) \sim k^2$, lo que significa $\rho(\omega) \sim \omega^2$, en contradicción con (23.9), pero de acuerdo con la distribución clásica de Rayleigh-Jeans, $\rho_{RJ} = (\omega^2/\pi^2 c^3)kT$. Esto quiere decir que con este tratamiento enteramente clásico la EDE no puede cumplir con el principio de balance detallado característico de la teoría cuántica y se encuentra en contradicción con ella. El resultado es que, por ejemplo, cuando se aplica esta teoría al átomo de hidrógeno, conduce a energía nula para el estado base (lo que corresponde al electrón en el infinito, es decir, a la autoionización del átomo), resultado obviamente incorrecto. Además de este tipo de problemas, aun en los casos en que las respuestas resultan circunstancialmente correctas —como es el caso del oscilador armónico— queda un problema conceptual fundamental sin resolver, que consiste en que la teoría hasta aquí desarrollada no explica por qué la descripción "natural" del sistema estocástico debe hacerse justo en términos del formalismo cuántico y no en términos más característicamente estocásticos.

Éstas y otras dificultades de la EDE son de fondo, y durante algún tiempo condujeron a muchos autores a la convicción de que la EDE no es una teoría correcta de la naturaleza. Puesto que no contiene parámetros libres ni elementos arbitrarios, su falla parece ser definitiva. Sin embargo, un estudio cuidadoso del procedimiento seguido en cálculos como el que se acaba de hacer pone de relieve que se han introducido hipótesis mal justificadas y probablemente erróneas. Por ejemplo, dichos cálculos descansaron en la suposición de que la trayectoria de la partícula estocástica puede representarse como una mera perturbación de la trayectoria clásica. Esta hipótesis es poco sostenible, pues las fluctuaciones del campo son enormes y de acción prolongada —o mejor aún, permanente—, por lo que tienden a producir efectos muy pronunciados en las variables de las partículas; por ejemplo, en el oscilador armónico, la energía del estado base, que se debe *sólo* a las fluctuaciones, es $\hbar\omega/2$ y no puede considerarse pequeña respecto de la energía $\hbar\omega$ de excitación entre dos estados consecutivos, y menos aún de la energía 0 de la solución clásica correspondiente, es decir, el reposo total. Pero si cuestionamos la validez del análisis perturbativo encontramos que debe revisarse toda la teoría que se elaboró hasta inicios de la década de los años 80 para sistemas no lineales.

Una segunda hipótesis crucial que también requiere revisión es la suposición de que las propiedades estadísticas del campo de fondo en equilibrio con la materia corresponden a las del campo libre del vacío. Parece mucho más natural suponer que el estado del campo cercano depende en general del estado en que queda el sistema considerado, una vez que se ha alcanzado el equilibrio. Por ejemplo, esto se hizo cuando se supuso que a temperatura T los osciladores se encuentran en equilibrio *sólo* si están inmersos en un campo con distribución de Planck.

En la siguiente sección exponemos de manera sucinta un método no perturbativo para abordar el problema de la EDE, basado en una aproximación asintótica útil para el análisis estadístico, que toma en cuenta estas observaciones y que conduce a lo que llamaremos *electrodinámica estocástica lineal* (EDEL, o LSED en inglés).

*23.6. La electrodinámica estocástica lineal

Con el objeto de construir un tratamiento no perturbativo, partimos del hamiltoniano del sistema completo (partícula + campo):

$$H_T = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 + V(\mathbf{r}) + H_R, \tag{23.41}$$

donde H_R es el hamiltoniano del campo de radiación. El campo de radiación de fondo puede expresarse en términos de ondas planas, en forma similar a como se hizo en la sección 17.5, por lo que escribimos para el campo de vacío

$$\mathbf{A} = \sum_{n,\sigma}\left(\frac{\pi\hbar c^2}{V\omega_n}\right)^{1/2}\hat{\epsilon}_{n\sigma}a_{n\sigma}\exp\left[-i(\omega_n t - \mathbf{k}_n\cdot\mathbf{r})\right] + \text{c.c.} \tag{23.42}$$

Se ha confinado al sistema dentro de un volumen (de normalización) V, que al final de los cálculos se debe hacer que tienda a infinito; cada onda plana componente de este campo se propaga en la dirección $\mathbf{k}_n$ donde $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, n_i entero; $\omega_n = ck_n$ es su frecuencia y $\epsilon_{n\sigma}$ ($\sigma = 1, 2$) son los vectores de polarización, ortogonales entre sí y a $\mathbf{k}_n$, es decir, $\epsilon_{n\sigma}\cdot\epsilon_{n\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}$, $\mathbf{k}_n\cdot\epsilon_{n\sigma} = 0$, y

$$\sum_{\sigma}\epsilon_{n\sigma i}\epsilon_{n\sigma j} = \delta_{ij} - (k_{ni}k_{nj}/k_n^2) \tag{23.43}$$

($\epsilon_{n\sigma i}$ es la componente cartesiana i del vector de polarización). Con la notación empleada, las amplitudes de los modos $a_{n\sigma}$ deben ser variables estocásticas complejas, tales que $\mathbf{A}$ tenga las propiedades estadísticas correctas; con el coeficiente adoptado en el desarrollo (23.42), las $a_{n\sigma}$ son adimensionales y la densidad espectral resulta dada por la ecuación (23.9) si se toman para el campo libre las siguientes condiciones:

$$\langle a_{n\sigma}\rangle = 0, \qquad \langle a^*_{n\sigma}\rangle = 0. \tag{23.44a}$$

$$\langle a_{n\sigma}a_{n'\sigma'}\rangle = 0, \qquad \langle a^*_{n\sigma}a^*_{n'\sigma'}\rangle = 0, \tag{23.44b}$$

$$\langle a_{n\sigma}a^*_{n'\sigma'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{23.44c}$$

En palabras, para el caso del campo libre las amplitudes que se refieren a diferentes direcciones de propagación, las frecuencias o polarizaciones se consideran estadísticamente independientes, es decir, descorrelacionadas. Sin embargo, más adelante

veremos que para el campo en equilibrio en presencia de materia pueden aparecer correlaciones entre ciertas componentes importantes del campo, por lo que será necesario revisar la condición (23.44c).

El hamiltoniano H_R del campo de radiación de fondo es, con base en (23.42):

$$H_R = \frac{1}{8\pi}\int \left(\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2\right)\, d^3x = \tfrac{1}{2}\sum_{n,\sigma} \hbar\omega_n a^*_{n\sigma} a_{n\sigma} \tag{23.45}$$

y su energía media por modo resulta, usando (23.44c):

$$\langle H_R(\omega_n,\sigma)\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_n \langle a^*_{n\sigma} a_{n\sigma}\rangle = \tfrac{1}{2}\hbar\omega_n.$$

A partir del hamiltoniano (23.41) podemos escribir las ecuaciones de Hamilton de la partícula, las que, en términos de los paréntesis de Poisson (véase la sección 9.1), son

$$\dot{x}_i = [x_i, H_T] = [x_i, H]_{x,p} - \frac{e}{mc}A_i, \tag{23.46a}$$

$$\dot{p}_i = [p_i, H_T] = [p_i, H]_{x,p} + \frac{e}{c}\dot{x}_j\left(\partial A_j/\partial x_i\right), \tag{23.46b}$$

en donde H es el hamiltoniano de la partícula,

$$H = H_T(A=0) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \tag{23.47}$$

De hecho, sería preferible definir el hamiltoniano de la partícula utilizando el momento canónico en vez del mecánico (véase la discusión al respecto en la sección 13.5 y el problema ilustrativo 13.5), pero esto tiene importancia sólo cuando se consideran las correcciones radiativas, cosa que no se hará aquí, por lo que la definición anterior resulta suficiente para los propósitos presentes. Es útil expresar las variables dinámicas $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{p}(t)$, $a_\alpha(t)$, $a^*_\alpha(t)$ ($\alpha = (\mathbf{n},\sigma)$) en términos de las correspondientes variables en el tiempo inicial t_0 (momento en que se supone que campo y partículas se acoplan, por lo que debe tomarse el límite $t_0 \to -\infty$). Como en virtud de la interacción $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$ pasan a depender de las variables del campo, con esta transformación se obtiene para dos variables f, g en el tiempo t:

$$[f,g] = [f,g]_{x_0,p_0} - \frac{i}{\hbar}\,[f,g]_{a_\alpha,a^*_\alpha}\,, \tag{23.48}$$

$$[f,g]_{a_\alpha,a^*_\alpha} = \sum_\alpha \left[\frac{\partial f}{\partial a_\alpha}\frac{\partial g}{\partial a^*_\alpha} - \frac{\partial g}{\partial a_\alpha}\frac{\partial f}{\partial a^*_\alpha}\right] \equiv \langle f; g\rangle; \tag{23.49}$$

el factor $-i/\hbar$ se debe a que las variables canónicas del campo son $q_\alpha = i(\hbar/2\omega)^{1/2}\cdot(a_\alpha - a^*_\alpha)$ y $p_\alpha = (\hbar\omega/2)^{1/2}(a_\alpha + a^*_\alpha)$ y no a_α, a^*_α. La cantidad $\langle f; g\rangle$ se usará con frecuencia y resulta conveniente darle un nombre; la llamaremos *poissoniano* de f y g. En términos del poissoniano, la ecuación (23.48) se escribe

$$[f,g] = [f,g]_{x_0,p_0} - \frac{i}{\hbar}\langle f; g\rangle. \tag{23.50a}$$

Estas expresiones insertadas en las ecuaciones de movimiento (23.46) dan

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= [x_i, H]_{x_0,p_0} - \frac{i}{\hbar}\langle x_i; H\rangle - \frac{e}{mc}A_i, \\ \dot{p}_i &= [p_i, H]_{x_0,p_0} - \frac{i}{\hbar}\langle p_i; H\rangle + \frac{e}{c}\dot{x}_j(\partial A_j/\partial x_i). \end{aligned} \tag{23.50b}$$

Para simplificar los cálculos y tornarlos realizables, en vez del desarrollo detallado del campo en modos normales dado por la ecuación (23.42) vamos a emplear un desarrollo de Fourier respecto del tiempo de la forma

$$A(\mathbf{x},t)=\sum \tilde{A}(\omega_\alpha)a_\alpha e^{-i\omega_\alpha t}+\text{c.c.} \tag{23.51}$$

Con este desarrollo, a cada amplitud estocástica a_α contribuye un número infinito de modos del campo, específicamente todos los que poseen la misma frecuencia ω_α, pero cualquiera de las posibles direcciones de propagación (direcciones del vector $\mathbf{k}$) y de polarización, y con fases al azar. En otras palabras, las a_α son amplitudes parcialmente promediadas sobre todas las componentes del campo de la frecuencia ω_α considerada en cada caso, por lo que son mucho más regulares que las amplitudes $a_{\mathbf{n}\sigma}$ que intervienen en el desarrollo detallado (23.42). Está claro que la descripción del campo (23.51) no corresponde a lo que ve *una* partícula determinada, la que en todo caso se encontraría con una realización específica del campo de fondo (es decir, a un conjunto definido de amplitudes $a_{\mathbf{n}\sigma}$), sino a un subensemble de ellas, que contiene *todos* los casos que contribuyen a la a_α considerada. El promedio parcial efectuado con la transición $a_{\mathbf{n}\sigma}\to a_{\omega_\alpha}$ borra para todo fin práctico las diferencias debidas a las condiciones iniciales entre las partículas que alcanzan el mismo estado final, pues en cada caso el campo específico es arbitrario (y desconocido). En otras palabras, si nos restringimos a estos subensembles, para tiempos suficientemente grandes podemos despreciar la contribución debida a los paréntesis de Poisson respecto de las condiciones iniciales y escribir

$$\dot{x}_i=-\frac{i}{\hbar}\langle x_i;H\rangle-\frac{e}{mc}A_i, \tag{23.52a}$$

$$\dot{p}_i=-\frac{i}{\hbar}\langle p_i;H\rangle+\frac{e}{c}\dot{x}_j(\partial A_j/\partial x_i). \tag{23.52b}$$

Éstas son las *ecuaciones poissianas* del sistema; cuando se aplican, decimos que se ha alcanzado el *régimen cuántico,* lo que ocurre cuando el sistema está en o muy cerca del equilibrio con el campo, y las ecuaciones se aplican a la descripción del subensemble considerado[25] y no de una partícula individual.

Las ecuaciones (23.52) contienen el efecto del campo de vacío en dos formas diferentes. El papel central lo desempeñan los poissonianos, que controlan el comportamiento dinámico en el régimen cuántico; por otra parte, en este régimen los términos que dependen de $\mathbf{A}$ generan correcciones radiativas normalmente pequeñas, como el efecto Lamb, las vidas medias finitas y similares. Si nos circunscribimos a los efectos fundamentales despreciaremos las correcciones radiativas, lo que nos permite escribir:

$$i\hbar\dot{x}_i=\langle x_i;H\rangle, \tag{23.53a}$$

$$i\hbar\dot{p}_i=\langle p_i;H\rangle. \tag{23.53b}$$

Este sistema de ecuaciones dinámicas en el régimen cuántico debe ser completado con la información de que las parejas de variables (x_i,p_i) son conjugadas canónicas. De las ecuaciones hamiltonianas sabemos que (aquí $[A,B]$ es un paréntesis de Poisson)

$$[x_i,x_j]=[p_i,p_j]=0,\qquad [x_i,p_j]=\delta_{ij}.$$

[25] Considerando todos los modos del campo correspondientes a la misma frecuencia ω_α.

Si pasamos una vez más a la descripción a partir del estado en t_0 y aplicamos argumentos similares a los anteriores, estas ecuaciones se reducen a

$$\langle x_i; x_j\rangle = \langle p_i; p_j\rangle = 0, \tag{23.54a}$$

$$\langle x_i; p_j\rangle = i\hbar\delta_{ij}. \tag{23.54b}$$

Las ecuaciones (23.52) y (23.54) —o (23.53) y (23.54), en la aproximación no radiativa— constituyen el sistema de ecuaciones poissonianas que proporciona la descripción estadística de la partícula estocástica en el régimen cuántico. Sin embargo nos falta aún un ingrediente teórico esencial para estar en condiciones de utilizar exitosamente este sistema de ecuaciones, tema que pasamos a investigar a continuación. Pero antes de embarcarnos en el largo desarrollo teórico que sigue es útil dar un ejemplo de uso de los resultados anteriores. Entre los problemas importantes que se facilitan con el uso de las ecuaciones poissianas se encuentra su aplicación para el estudio de la condición de equilibrio; en vez de (23.40), (que es enteramente clásica), se obtiene

$$\frac{d\langle H\rangle}{dt} = \sum_\alpha \left[\frac{4\pi^2e^2}{3\hbar}\omega_\alpha\rho(\omega_\alpha) - m\tau\omega_\alpha^4\right]|\tilde{\mathbf{x}}_\alpha|^2. \tag{23.55}$$

De aquí se sigue que para que haya balance detallado, el campo de fondo debe tener densidad espectral tal que el corchete se anule para cada frecuencia ω_α por separado, lo que exige que

$$\rho(\omega) = \frac{3\hbar}{4\pi^2e^2}m\tau\omega^3 = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2c^3},$$

que es exactamente la fórmula para el campo de punto cero, ecuación (23.9). Este resultado puede considerarse como una derivación de la densidad espectral de equilibrio del campo de vacío a partir de la exigencia de balance detallado. De manera análoga, la teoría puede extenderse al análisis de la condición de equilibrio de un ensemble de átomos sujetos a un campo estocástico externo de radiación electromagnética; el cálculo conduce de manera directa a los coeficientes A y B de Einstein para las probabilidades de transición espontánea e inducida, y de ahí a la distribución de Planck (los cálculos pueden verse en las referencias citadas en la nota 20 de este capítulo).

Ahora vamos a derivar las propiedades del campo de fondo en equilibrio con la materia en el régimen cuántico y demostrar que ellas conducen de manera natural a la descripción cuántica usual. Esto nos permitirá conectar los resultados anteriores y los correspondientes cuánticos. El tratamiento que sigue es, sin embargo, independiente de las consideraciones que se han hecho sobre los poissonianos, siempre y cuando se manejen las propiedades estadísticas del campo adecuadas. Para simplificar las derivaciones, utilizaremos un ejemplo particular, pero el método que habremos de seguir puede aplicarse en el caso general de sistemas múltiple periódicos.[26]

[26] La exposición que sigue es muy esquemática; el lector interesado puede encontrar un tratamiento más detallado en L. de la Peña y A. M. Cetto, *Latin-American School of Physics XXXI ELAF, New Perspectives on Quantum Mechanics,* S. Hacyan, R. Jáuregui y R. López-Peña (comps.) (*AIP Conference Proceedings* 464, AIP, Nueva York, 1999); o en la monografía *The Quantum Dice* citada en la nota 20 de este capítulo. Una referencia más breve pero más a la mano es el artículo de los mismos autores en *Found. Phys.* **31** (2001) 1703.

Como ejemplo consideraremos el caso de una fuerza dada por

$$f(x) = -m\left(\omega_0^2 x + \gamma x^2\right). \tag{23.56}$$

Lo importante aquí no es la forma específica de la fuerza, sino que se trata de una fuerza no lineal; estamos simplificándola lo más posible para que los desarrollos que siguen sean transparentes, pero los resultados básicos se aplican más en general. En un estado estacionario x admite un desarrollo de Fourier, que escribiremos en la forma

$$x_\alpha(t) = \sum_\beta \tilde{x}_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} a_{\alpha\beta} + \text{c.c.} \tag{23.57}$$

Nótese que cada frecuencia del desarrollo se denota aquí con un doble índice; la razón para hacerlo es la siguiente. Como se ve en la propia ecuación (23.57) se está considerando que en el caso general existe una colección de posibles soluciones, que se han distinguido con el primer índice, α. El segundo índice denota la componente de Fourier considerada. Más adelante se verificará que estos dos índices entran de manera simétrica en las ecuaciones, como se sigue de considerar la conjugada compleja de (23.57), en la que interviene $\tilde{x}^*_{\alpha\beta} = \tilde{x}_{\beta\alpha}$, tomando en cuenta que $x_\alpha(t)$ es una función real. La introducción de este doble índice es crucial para los desarrollos que siguen. En adelante se considerará una solución más general, que puede (o no) involucrar la suma sobre el primer índice.

El término no lineal de la fuerza toma entonces la forma

$$\begin{aligned} -m\gamma x^2 &= -m\gamma \sum \tilde{x}_{\alpha\beta'}\tilde{x}_{\alpha''\beta''} e^{-i\left(\omega_{\alpha\beta'}+\omega_{\alpha''\beta''}\right)t} a_{\alpha\beta'} a_{\alpha''\beta''} \\ &= -m\gamma \sum_{\alpha\beta} \left(\tilde{x}_{\alpha\beta'}\tilde{x}_{\alpha''\beta''}\right)_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} \left(a_{\alpha\beta'} a_{\alpha''\beta''}\right)_{\alpha\beta}. \end{aligned} \tag{23.58}$$

Para escribir la última expresión se han reagrupado los diversos términos de las sumas, de tal manera que cada uno de los que aparecen en la última línea corresponde a la frecuencia $\omega_{\alpha\beta}$ considerada; éste es el significado del subíndice $\alpha\beta$ en los coeficientes. Por lo tanto, la suma debe extenderse sobre todos los valores de α y β que se combinen para dar la frecuencia $\omega_{\alpha\beta}$. En particular, esto demanda que se cumpla la siguiente condición sobre las frecuencias participantes:

$$\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta'} + \omega_{\alpha''\beta''}. \tag{23.59}$$

Está claro que para los términos que involucren potencias mayores de x puede efectuarse un procedimiento similar, sólo que conducirá al respectivo mayor número de factores en ambos coeficientes de (23.58) y de sumandos en (23.59).

La ecuación de movimiento es

$$\ddot{x} - \tau\dddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma x^2 = \frac{e}{m} E(t), \tag{23.60a}$$

con el campo dado por

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \sum \tilde{E}(\omega_{\alpha\beta}) \mathbf{a}_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} + \text{c.c.} \tag{23.60b}$$

Las componentes cartesianas de $\mathbf{a}_{\alpha\beta}$ son estadísticamente independientes, de tal manera que se cumple que

$$\langle a^i_{\alpha\beta} a^{*j}_{\alpha'\beta'} \rangle = \delta_{ij} \langle a^i_{\alpha\beta} a^{*i}_{\alpha'\beta'} \rangle \equiv \delta_{ij} \langle a_{\alpha\beta} a^*_{\alpha'\beta'} \rangle. \tag{23.61}$$

Hacemos una transformación de Fourier de la ecuación (23.60a) y agrupamos todos los términos que oscilan con la misma frecuencia. Para que se satisfaga idénticamente la ecuación resultante, el coeficiente de cada uno de los factores de Fourier $e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}$ debe anularse por separado, lo que conduce a las ecuaciones

$$\left(-\omega_{\alpha\beta}^2 + i\tau\omega_{\alpha\beta}^3 + \omega_0^2\right)\tilde{x}_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta} + \gamma\sum\left(\tilde{x}_{\alpha\beta'}\tilde{x}_{\alpha''\beta''}\right)_{\alpha\beta}\left(a_{\alpha\beta'}a_{\alpha''\beta''}\right)_{\alpha\beta} = \frac{e}{m}\tilde{E}(\omega_{\alpha\beta})a_{\alpha\beta}. \tag{23.62}$$

Este conjunto de ecuaciones algebraicas determina tanto las amplitudes $\tilde{x}_{\alpha\beta}$ como las frecuencias $\omega_{\alpha\beta}$ de las posibles soluciones. Sin embargo, puesto que estas ecuaciones dependen de las amplitudes estocásticas del campo $a_{\mu v}$, sus soluciones (el conjunto de parámetros $\tilde{x}_{\alpha\beta}$ y $\omega_{\alpha\beta}$) son variables estocásticas. Es aquí donde introducimos un principio propio de la EDEL en el régimen cuántico para poder avanzar en la solución del problema. Observamos que hay frecuencias en las que el sistema mecánico responde de manera resonante y que tales resonancias son extraordinariamente agudas e intensas, dado el pequeñísimo valor del parámetro τ que caracteriza la reacción de radiación.[27] A estas frecuencias las llamaremos *frecuencias relevantes,* características o resonantes (más adelante veremos que coinciden con las frecuencias de transición de la teoría cuántica). Las componentes del resto de frecuencias producen respuestas mucho menores, y las consideraremos como *ruido* en el sistema. Con esta observación en mente podemos separar en la ecuación (23.62) los términos resonantes del resto, que consideraremos como un ruido. Para hacerlo, observamos que productos como $a_{\alpha\beta'}a_{\alpha''\beta''}$ con cada factor descorrelacionado contribuyen, en general, al ruido, y su promedio es nulo; sin embargo, cuando los factores están correlacionados, pueden producir efectos mayores. Por ejemplo en el caso $\alpha = \beta''$ se tiene que $\langle a_{\alpha\beta'}a_{\alpha''\alpha}\rangle \neq 0$ si $\beta' = \alpha''$, pero se anula en caso contrario. Luego, aislando los términos que contribuyen a las resonancias la ecuación anterior puede reescribirse en la forma

$$\left(-\omega_{\alpha\beta}^2 + i\tau\omega_{\alpha\beta}^3 + \omega_0^2\right)\tilde{x}_{\alpha\beta}a_{\alpha\beta} + \gamma\sum_{\beta'}\left(\tilde{x}_{\alpha\beta'}\tilde{x}_{\beta'\beta}\right)_{\alpha\beta}\left(a_{\alpha\beta'}a_{\beta'\beta}\right)_{\alpha\beta} + \text{ruido} = \frac{e}{m}\tilde{E}(\omega_{\alpha\beta})a_{\alpha\beta}. \tag{23.63}$$

Este resultado nos permite ver que existen soluciones con su parte dominante *no aleatoria* si y sólo si se cumple la condición

$$\left(a_{\alpha\lambda}a_{\lambda\beta}\right)_{\alpha\beta} = a_{\alpha\beta}, \tag{23.64}$$

pues con ella la ecuación (23.63) se transforma, si se desprecia los términos de ruido, en

$$\left(-\omega_{\alpha\beta}^2 + i\tau\omega_{\alpha\beta}^3 + \omega_0^2\right)\tilde{x}_{\alpha\beta} + \gamma\sum\left(\tilde{x}_{\alpha\lambda}\tilde{x}_{\lambda\beta}\right)_{\alpha\beta} = \frac{e}{m}\tilde{E}(\omega_{\alpha\beta}), \tag{23.65}$$

expresión que no contiene ya ningún elemento estocástico, y, por lo tanto, sus soluciones (las frecuencias características $\omega_{\alpha\beta}$ y las amplitudes de respuesta o de transición $\tilde{x}_{\alpha\beta}$) son en efecto cantidades no aleatorias.

[27] Recuérdese que el término de amortiguamiento que determina el factor de calidad Q de la resonancia es proporcional a τ, y que este parámetro es muy pequeño, con valor, por ejemplo, de 10^{-23}s para el electrón.

La manera de resolver el problema ejemplificado con la condición (23.64) es considerar que las amplitudes relevantes del campo de fondo en equilibrio con el sistema pueden expresarse en la forma

$$a_{\alpha\beta} = e^{i\left(\varphi_\alpha - \varphi_\beta\right)} \equiv e^{i\varphi_{\alpha\beta}}, \tag{23.66}$$

donde las fases φ_α y φ_β están distribuidas al azar, son estadísticamente independientes y están uniformemente distribuidas en $[-\pi, \pi]$; con esto, la fase $\varphi_{\alpha\beta} = \varphi_\alpha - \varphi_\beta$ mod $(-\pi, \pi)$ también está uniformemente distribuida. De esta manera resulta, por ejemplo, que debe escribirse

$$\left(a_{\alpha\lambda} a_{\lambda\beta'}\right)_{\alpha\beta} = a_{\alpha\lambda} a_{\lambda\beta} = e^{i(\varphi_\alpha - \varphi_\lambda)} e^{i\left(\varphi_\lambda - \varphi_\beta\right)} = e^{i\left(\varphi_\alpha - \varphi_\beta\right)} = a_{\alpha\beta}, \tag{23.67}$$

tal como demanda la condición (23.64). Está claro que este mecanismo opera para cualquier número de factores, por lo que la solución propuesta es general, al menos para fuerzas que pueden desarrollarse en series de potencias. La condición (23.66) se hace natural cuando se escriben las amplitudes del campo en forma polar, $a_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta} e^{i\varphi_{\alpha\beta}}$ y se toma en cuenta que estas amplitudes son el resultado de promediar sobre un número infinito de modos independientes del campo, cada uno de ellos con la misma energía media $\hbar\omega_{\alpha\beta}/2$. Debido a este promedio es de esperarse que la magnitud $r_{\alpha\beta}$ tenga una dispersión sumamente pequeña, por lo que no se comete un grave error al considerarla de valor fijo, $r_{\alpha\beta} = 1$, que es lo que establece la ecuación (23.66). En otras palabras, es mejor considerar la ecuación (23.66) como un postulado estadístico sobre las amplitudes parcialmente promediadas. De aquí se sigue de inmediato la ecuación (23.67) y, como consecuencia, la ecuación (23.63) se reduce a la (23.65) cuando se omite el ruido no asociado a las respuestas resonantes. De esta manera, la existencia de soluciones no estocásticas para las amplitudes y frecuencias relevantes es una consecuencia del postulado central, ecuación (23.66), la que debe considerarse que describe las propiedades estadísticas adquiridas por el campo cercano de fondo debido a su interacción con el sistema atómico, una vez que se alcanza una condición suficientemente cercana al equilibrio, o mejor, una vez que el sistema ha alcanzado el régimen cuántico.

Cuando se aplica la regla (23.66) a las amplitudes $\tilde{x}_{\alpha\beta}$, se observa que éstas se multiplican siguiendo las reglas del producto de matrices. Por ejemplo, se obtiene que

$$\sum_\lambda \tilde{x}_{\alpha\lambda} \tilde{x}_{\lambda\beta} = \left(\tilde{x^2}\right)_{\alpha\beta}, \tag{23.68}$$

y así sucesivamente, cualquiera que sea el número de factores involucrados, con tal de que los índices formen una cadena. Con esta observación, la ecuación (23.65) puede leerse en términos matriciales y reescribirse en la forma

$$m\left(-\omega_{\alpha\beta}^2 + i\tau\omega_{\alpha\beta}^3\right)\tilde{x}_{\alpha\beta} - \left(\tilde{f(x)}\right)_{\alpha\beta} = e\tilde{E}(\omega_{\alpha\beta}). \tag{23.69}$$

Es útil introducir en este momento los elementos dependientes del tiempo

$$\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) = \tilde{x}_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}, \qquad \tilde{E}_{\alpha\beta}(t) = \tilde{E}_{\alpha\beta} e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}, \tag{23.70}$$

pues con ellos puede escribirse

$$\frac{d^2}{dt^2}\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) = -\omega_{\alpha\beta}^2 \tilde{x}_{\alpha\beta}(t), \qquad \frac{d^3}{dt^3}\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) = i\omega_{\alpha\beta}^3 \tilde{x}_{\alpha\beta}(t), \tag{23.71}$$

con lo que (23.69) se transforma en

$$m\frac{d^2}{dt^2}\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) - m\tau\frac{d^3}{dt^3}\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) = \left(f\tilde{(x)}\right)_{\alpha\beta} + e\tilde{E}_{\alpha\beta}(t). \tag{23.72}$$

En términos de las matrices $\hat{x}$, $\hat{f}$ y $\hat{E}$ con elementos de matriz $\tilde{x}_{\alpha\beta}(t)$, $(f\tilde{(x)})_{\alpha\beta}$ y $\tilde{E}_{\alpha\beta}(t)$, respectivamente, esta ecuación equivale a

$$m\frac{d^2\hat{x}}{dt^2} - m\tau\frac{d^3\hat{x}}{dt^3} = \hat{f} + e\hat{E}. \tag{23.73}$$

Cuando en esta ecuación se desprecian los efectos del campo y de la reacción de radiación (que ahora equivalen a correcciones radiativas, como se explica más adelante) se obtiene

$$m\frac{d^2\hat{x}}{dt^2} = \hat{f}, \tag{23.74}$$

que es la correspondiente ecuación de Heisenberg, expresada en términos matriciales.

Vemos que la consideración dentro de la teoría de exclusivamente la parte resonante de la respuesta, con eliminación de los términos de ruido, transforma la ecuación original de Braffort-Marshall en la correspondiente ecuación de Heisenberg. La razón por la cual se permite despreciar las contribuciones del campo y de la reacción de radiación para pasar de (23.73) a (23.74) es que los efectos básicos generados por el campo —conducir al sistema al estado estacionario en el régimen cuántico— han sido ya tomados en cuenta precisamente al dar a la ecuación de movimiento su estructura matricial. Por lo tanto, en la ecuación (23.73) estos términos representan meras correcciones radiativas y pueden ser dejados de lado para construir una primera aproximación, la que bien podría ser denominada *aproximación mecánica*. Sin embargo, es importante observar que la ecuación (23.73), con el campo electromagnético descrito por un operador (una matriz) de campo, proporciona la descripción que corresponde a la electrodinámica cuántica no relativista. Esto se comprueba al observar que sus componentes de Fourier representan osciladores armónicos *cuantizados,* pues están descritos matricialmente.

Con las reglas anteriores, se tiene, a partir de (23.59):

$$\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\lambda} + \omega_{\lambda\beta}, \tag{23.75}$$

y resultados similares (con un número arbitrario de sumandos en el lado derecho) para casos más generales. La manera general de garantizar la satisfacción automática de todas estas ecuaciones consiste en escribir cada frecuencia como la suma de dos términos:

$$\omega_{\alpha\beta} = \Omega_\alpha - \Omega_\beta, \tag{23.76}$$

pues así se tiene que

$$\omega_{\alpha\beta'} + \omega_{\beta'\gamma'} + \cdots + \omega_{\eta\beta} = \Omega_\alpha - \Omega_{\beta'} + \Omega_{\beta'} - \Omega_{\gamma'} + \cdots + \Omega_\eta - \Omega_\beta = \Omega_\alpha - \Omega_\beta = \omega_{\alpha\beta}. \tag{23.77}$$

De las ecuaciones de movimiento se deriva que las cantidades Ω_α tienen un significado físico preciso; específicamente, puede demostrarse que debe ponerse $\Omega_\alpha = E_\alpha/\hbar$, con lo que la ecuación (23.76) se convierte en la regla de Bohr para las frecuencias de transición. La regla (23.77) fue descubierta durante la elaboración de la mecánica

matricial por Born, Heisenberg y Jordan, en un contexto algebraico similar al presente, pero con un significado físico enteramente diferente, y constituyó su postulado fundamental.

No es difícil demostrar ahora que cada poissoniano se transforma en el correspondiente conmutador. Por ejemplo, de (23.54) y (23.70) se sigue

$$\langle x_i; p_j \rangle = i\hbar\delta_{ij} = [\hat{x}_i, \hat{p}_j]\,, \tag{23.78}$$

y así sucesivamente, lo que indica que la equivalencia que se da entre poissonianos y conmutadores es más directa que la formal entre paréntesis de Poisson y conmutadores cuánticos, además de ser derivada, no postulada. El hecho de que los poissonianos sean expresiones aproximadas, que se aplican dentro del régimen cuántico (mientras que expresiones como $[x, p]_{PP} = 1$ son *identidades* matemáticas, no sujetas a corrección alguna), permite entender la razón de que puedan requerir correcciones, como las radiativas predichas por la electrodinámica cuántica.

La teoría recién expuesta constituye la esencia de la *electrodinámica estocástica lineal*. Como se ve en expresiones como (23.72), en esta teoría las variables dinámicas se expresan todas como funciones lineales de la respectiva componente del campo de fondo, en lo que se refiere a la respuesta resonante. La contribución restante, que naturalmente es estocástica y *no* sigue una ley lineal, constituye un ruido, que no está comprendido dentro de la descripción cuántica, dada por ecuaciones como la (23.74), en las que las componentes de ruido se han despreciado. Esto explica la existencia de variables dinámicas capaces de adquirir valores bien definidos (por ejemplo, los eigenvalores), es decir, no aleatorios, dentro de la teoría cuántica. Un ejemplo claro y a la vez característico de las diferencias fundamentales entre las predicciones de la teoría aquí expuesta y su versión estándar lo ofrece la comparación entre las ecuaciones (23.40) y (23.55), que representan la solución clásica y cuántica, respectivamente, del problema del balance detallado energético. El ejemplo muestra el papel central que desempeña en el segundo caso la respuesta lineal del sistema a las componentes relevantes del campo de fondo.

Por otra parte, como para llegar a las ecuaciones de Heisenberg (23.74) (que se completan por supuesto con la relación $\hat{p} = m\dot{\hat{x}}$) ha sido necesario realizar el promedio parcial sobre todos los modos del campo que corresponden a una frecuencia (relevante) dada, la descripción alcanzada se refiere naturalmente al subensemble de partículas que alcanzan un dado estado estacionario final, independientemente de sus condiciones iniciales particulares o de la realización específica del campo de fondo, por lo que no puede aplicarse a un caso individual, sino dentro de un contexto estadístico. Estos resultados justifican el uso de la interpretación de ensemble de la mecánica cuántica en todo el texto.

La consideración del campo de fondo al pasar a la electrodinámica cuántica con la ecuación (23.73) reintroduce, aunque sea sólo de manera parcial, los efectos del ruido, además de los de la reacción de radiación. De esta manera, se hace natural que la electrodinámica cuántica prediga correcciones a los niveles de energía, como el corrimiento Lamb (y el término de Darwin en el caso relativista), debidas a las fluctuaciones adicionales, las que aparecen paralelamente al decaimiento de los niveles excitados. Está claro que en ausencia de excitaciones del campo de fondo, tales niveles no pueden alcanzar un estado verdaderamente estacionario, lo que conduce a su decaimiento "espontáneo".

Los resultados anteriores ofrecen una reinterpretación de muchos resultados propios de la mecánica cuántica. Por ejemplo, la coexistencia de propiedades ondulatorias y corpusculares de los objetos cuánticos, como resultante de la coexistencia de corpúsculos y campos en interacción. De manera análoga, la coexistencia de estocasticidad y valores bien definidos de variables dinámicas, estos últimos debidos a la total eliminación de los términos de ruido, para prestar atención sólo a las frecuencias relevantes, de las que únicamente la parte no fluctuante fue tomada en cuenta. Tiene especial importancia observar que las variables de la mecánica cuántica, desde la perspectiva que ofrece la EDEL, son entes matemáticos que distan mucho, por su estructura y significado, de las correspondientes variables clásicas, por lo que no hay razón para demandar a priori que tengan propiedades similares.

Como se dijo, también se han realizado estudios dentro de la rama óptica de la EDE, la llamada óptica estocástica. Esta teoría ha dado ya una serie importante de resultados, de gran utilidad para ofrecer una explicación realista local de los experimentos sobre las desigualdades de Bell con fotones. Un resultado especialmente importante es que ha sido posible demostrar que el entrelazado cuántico expresa la existencia de correlaciones entre las componentes relevantes del campo de vacío y las correspondientes componentes del campo excitado, lo que da lugar a las correlaciones adicionales características de estos estados, imposibles de entender mientras no se introduce el campo de fondo. Una breve introducción a la óptica estocástica puede verse en la monografía citada en la nota 26 de éste capítulo o, mejor, recurriendo a los trabajos originales de Marshall, Santos y colaboradores.[28]

En las condiciones experimentales actuales no es posible sacar un sistema del régimen cuántico para probar que fuera de él no se satisface la mecánica cuántica pero sí la EDE(L). Por lo tanto, el valor de esta teoría en el momento presente reside en su capacidad de ofrecer una alternativa concreta de interpretación realista, objetiva y local del fenómeno cuántico, y un campo abierto para su ulterior investigación.

Problemas ilustrativos

PROBLEMA ILUSTRATIVO 23.1. *La llamada mecánica cuántica estocástica es una teoría fenomenológica, en la que el comportamiento dinámico del sistema en el espacio de configuración en el régimen cuántico se describe localmente con una velocidad total igual a la suma de la velocidad de flujo más una componente de origen estocástico, llamada velocidad estocástica. Construya la velocidad estocástica garantizando que se cumplen las leyes de la mecánica cuántica.*[29]

Solución. El momento local lo escribimos en la forma

$$\mathbf{p} = m(\mathbf{v} + \mathbf{u}), \tag{1}$$

[28] En particular, puede verse T. W. Marshall y E. Santos, *Found. Phys.* **18** (1988) 185; A. Casado, T. W. Marshall y E. Santos, *J. Opt. Soc. Am.* **B15** (1998) 1572, y otras referencias citadas ahí.

[29] El lector interesado en conocer diversas versiones de la mecánica cuántica estocástica puede consultar, entre otras, las siguientes referencias: E. Nelson, *Phys. Rev.* **150** (1966) 1079; *Dynamical Theories of Brownian Motion* (Princeton University Press, 1967); *Quantum Fluctuations* (Princeton University Press, 1985); L. de la Peña, *J. Math. Phys.* **10** (1969) 1620; L. de la Peña y A. M. Cetto, *Found. of Phys.* **5** (1975) 355, **12** (1982) 1017; *Rev. Mex. Fís.* (1991); F. Guerra, en *Quantum Probability and Applications. II,* L. Accardi y W. Walddenfelds (eds.) (Springer, Berlin, 1985); Ph. Blanchard, Ph. Combe y W. Zheng, *Lecture Notes in Physics* núm. 281 (Springer, 1987).

donde $\mathbf{v}$ es la velocidad de flujo y $\mathbf{u}$ la velocidad estocástica; la condición de compatibilidad con la mecánica cuántica $\langle \mathbf{p} \rangle = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle = m \langle \mathbf{v} \rangle$ implica que

$$\langle \mathbf{u} \rangle = 0. \tag{2}$$

Si, por otra parte, escribimos la función de onda en la forma $\psi = Ae^{iS}$, de la condición $\rho = |\psi|^2$ y de la fórmula para la velocidad de flujo, ecuación (5.16), se sigue que $A = \sqrt{\rho}$ y que $\mathbf{v} = \hbar \nabla S/m$, como se vio en la sección 8.1. Además, tenemos que

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle &= -\hbar^2 \int \psi^* \nabla^2 \psi \, dx \\
&= -\hbar^2 \int \left[A \nabla^2 A - A^2 (\nabla S)^2 + 2iA \nabla S \cdot \nabla A + iA^2 \nabla^2 S \right] dx \\
&= -\hbar^2 \int \left[A \nabla^2 A - A^2 (\nabla S)^2 \right] dx = \hbar^2 \left\langle (\nabla S)^2 \right\rangle - \hbar^2 \left\langle \frac{\nabla^2 A}{A} \right\rangle \\
&= \hbar^2 \left\langle (\nabla S)^2 \right\rangle + \frac{1}{4} \hbar^2 \left\langle \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle,
\end{aligned}$$

en donde se tomó en cuenta que $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle$ es real, por lo que la contribución imaginaria se anula —como se comprueba mediante una integración por partes— y, además, mediante otra integración por partes se escribió

$$\begin{aligned}
\int A \nabla^2 A \, dx = \left\langle \frac{\nabla^2 A}{A} \right\rangle = -\int (\nabla A)^2 \, dx = -\int A^2 \left(\frac{\nabla A}{A} \right)^2 dx = -\left\langle \left(\frac{\nabla A}{A} \right)^2 \right\rangle \\
= -\frac{1}{4} \left\langle \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle.
\end{aligned}$$

Por lo tanto, hemos obtenido que $\langle p^2 \rangle$ consta de dos contribuciones positivas:

$$\langle \mathbf{p}^2 \rangle = \left\langle (m\mathbf{v})^2 \right\rangle + \frac{1}{4} \hbar^2 \left\langle \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle, \tag{3}$$

la segunda de las cuales evidentemente está asociada a los cambios locales en la densidad de partículas y depende, por lo tanto, del proceso estocástico que las difunde. Si se supone que $\langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{u} \rangle = 0$, esta segunda contribución puede obtenerse de la velocidad estocástica, al postular que

$$\left\langle (m\mathbf{u})^2 \right\rangle = \frac{1}{4} \hbar^2 \left\langle \left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 \right\rangle, \tag{4}$$

condición que se cumple automáticamente si $\mathbf{u}$ se escoge como

$$\mathbf{u} = \frac{\hbar}{2m} \frac{\nabla \rho}{\rho}. \tag{5}$$

Es fácil mostrar que con esta $\mathbf{u}$ también se cumple automáticamente la condición (2), pues

$$\langle \mathbf{u} \rangle = \frac{\hbar}{2m} \int \nabla \rho \, dx = 0,$$

y que la condición que hizo a $\langle \hat{\mathbf{p}}^2 \rangle$ real hace a la vez que $\langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{u} \rangle = 0$. Por lo tanto, la función $\mathbf{p}$ definida por la ecuación (1) con $\mathbf{u}$ dada por la ecuación (5) es enteramente aceptable para calcular los valores esperados de funciones lineales y cuadráticas del momento. En particular la dispersión del momento es

$$\langle (\Delta \mathbf{p})^2 \rangle = \langle (\Delta \hat{\mathbf{p}})^2 \rangle = m^2 \langle (\Delta \mathbf{v})^2 \rangle + m^2 \langle (\Delta \mathbf{u})^2 \rangle \tag{6}$$

y consta de una parte intrínseca dada por la dispersión de $\mathbf{u}$ y una extrínseca, debida a la dispersión de la velocidad de flujo (producida, por ejemplo, por una distribución de las velocidades iniciales). Análogamente, hay dos contribuciones a la energía cinética

$$\langle T \rangle = \tfrac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 + \mathbf{u}^2 \rangle.$$

Problema ilustrativo 23.2. *Utilice la descripción fenomenológica de la mecánica cuántica estocástica para derivar las desigualdades de Heisenberg,*

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2. \tag{1}$$

Solución. Partimos de la desigualdad de Schwarz para dos funciones reales A y B:

$$\langle A^2 \rangle \langle B^2 \rangle \geq \langle AB \rangle^2.$$

Esta desigualdad la podemos demostrar notando que si α es un parámetro real, entonces necesariamente $\langle (\alpha A + B)^2 \rangle \geq 0$; dando a α el valor que minimiza el lado derecho de esta expresión, es decir, $\alpha = -\langle AB \rangle / \langle A^2 \rangle$ y desarrollando, se sigue la desigualdad deseada. Tomamos ahora $A = \Delta x, B = \Delta u = u$, con u dada como en el problema anterior; entonces $\langle AB \rangle$ es

$$\langle AB \rangle = \langle (x - \overline{x})\, u \rangle = \langle xu \rangle = \frac{\hbar}{2m} \int x \rho' \, dx = -\frac{\hbar}{2m} \int \rho \, dx = -\frac{\hbar}{2m},$$

en donde se hizo una integración por partes. La desigualdad de Schwarz da ahora directamente

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta u)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4m^2}. \tag{2}$$

La desigualdad (2) es más fuerte que la (1), pues (1) se cumple si (2) es válida, pero no necesariamente pasa lo opuesto. Para ver esto basta multiplicar (2) por m^2 y usar la ecuación (6) del problema anterior; se obtiene

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2 + m^2 \langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta v)^2 \rangle \geq \tfrac{1}{4} \hbar^2.$$

Este resultado muestra que las desigualdades (1) y (2) son equivalentes cuando la velocidad de flujo no tiene dispersión. Por lo tanto, un paquete de mínima dispersión en el sentido de la ecuación (1) (con signo igual) contiene sólo la dispersión irreducible o intrínseca del momento asociada a la velocidad estocástica u, con v no dispersiva.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 23.3. *Utilice los resultados del problema anterior para construir el paquete de mínima dispersión.*

Solución. Para que el paquete sea de mínima dispersión, deberá cumplirse que $\alpha A + B = 0$; si sustituimos aquí los valores anteriores de A y B se obtiene

$$u = -\alpha\Delta x = \frac{\langle AB\rangle}{\langle A^2\rangle}\Delta x = -\frac{\hbar}{2m}\frac{\Delta x}{\langle(\Delta x)^2\rangle} = -\frac{\hbar}{2m}\frac{\Delta x}{\sigma_x^2}.$$

Escribiendo u mediante la ecuación (5) del problema ilustrativo 23.1, se obtiene de la ecuación anterior que

$$\rho' = -\frac{x-\overline{x}}{\sigma_x^2}\rho.$$

Al integrar esta ecuación se obtiene que la densidad es una gaussiana,

$$\rho = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_x}e^{-(x-\overline{x})^2/2\sigma_x^2}. \tag{1}$$

Si sustituimos este resultado en la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\cdot(\mathbf{v}\rho) = 0, \quad \text{o} \quad \frac{\partial\rho}{\partial t} + v\frac{\partial\rho}{\partial x} + \rho\frac{\partial v}{\partial x} = 0,$$

obtenemos una ecuación diferencial para la velocidad de flujo

$$-\frac{\dot\sigma_x}{\sigma_x} + \frac{\dot\sigma_x}{\sigma_x^3}(x-\overline{x})^2 - \frac{x-\overline{x}}{\sigma_x^2}(v-\dot{\overline{x}}) + v' = 0$$

cuya solución es

$$v = \langle\dot x\rangle + \frac{\dot\sigma_x}{\sigma_x}\Delta x. \tag{2}$$

De aquí se se sigue que la dispersión de la velocidad de flujo es

$$\langle(\Delta v)^2\rangle = (\frac{\dot\sigma_x}{\sigma_x})^2\langle(\Delta x)^2\rangle = \dot\sigma_x^2.$$

Si introducimos esta expresión en la desigualdad de Heisenberg, ecuación (1) del problema anterior (reescrita en forma apropiada), obtenemos

$$m^2\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta u)^2 + (\Delta v)^2\rangle = m^2\sigma_x^2(\frac{\hbar^2}{4m^2\sigma_x^2} + \dot\sigma_x^2) = \frac{1}{4}\hbar^2 + m^2\sigma_x^2\dot\sigma_x^2 \geq \frac{1}{4}\hbar^2.$$

De aquí se sigue una vez más que la condición de que el paquete sea minimal en el sentido de Heisenberg demanda que $\dot\sigma_x = 0$, condición que implica, según se ve a partir de la ecuación (2), que la velocidad de flujo esté dada por $v = d\langle x\rangle/dt$ y carezca de dispersión.

PROBLEMA ILUSTRATIVO 23.4. *Derive con los métodos de la electrodinámica estocástica la fuerza de Casimir entre dos placas metálicas neutras paralelas.*[30]

[30] El cálculo que se hace a continuación dentro de la EDE es una versión simplificada del debido a T. H. Boyer (1968). Para un punto de vista análogo al aquí elaborado, pero dentro de la electrodinámica cuántica convencional, puede verse P. W. Milonni, R. J. Cook y M. E. Goggin, "Radiation pressure from the vacuum: physical interpretation of the Casimir force", *Phys. Rev.* A **38** (1988) 1621.

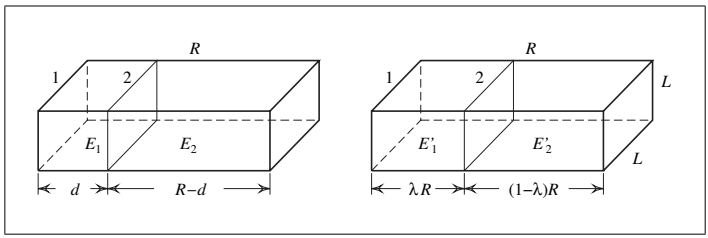

Figura 23.1.

Solución. Sean dos placas cuadradas de lado L, que llamaremos 1 y 2. Consideremos una placa adicional a distancia R de la primera ($R \to \infty$ al final del cálculo), para definir dos paralelepípedos que encierran al campo de vacío, como se muestra en la figura 23.1. Ahora consideramos una situación modificada, con la placa 2 desplazada hasta la posición λR con $0 < \lambda < 1$; la distribución de modos del campo en los espacios entre 1 y 2 se verá afectada por este desplazamiento. La energía del campo es $E = E_1 + E_2$ en el primer caso y $E' = E'_1 + E'_2$ en el segundo. Como muestra el cálculo, tanto E como E' resultan infinitas; pero lo que nos interesa es la diferencia $U(d, R) = E - E'$, que es finita,

$$U(d, R) = E_1 + E_2 - E'_1 - E'_2.$$

Calcularemos a partir de ella la energía potencial como $U(d) = \lim_{R\to\infty} U(d, R)$.

Cada uno de los términos E_i es una suma divergente de la forma $\sum \hbar\omega_n/2$; para hacer finitas las sumas escribimos

$$E_i = \sum_n \tfrac{1}{2}\hbar\omega_n \exp(-\alpha k_n/\pi),$$

donde α es un parámetro de corte que hacemos tender a cero una vez efectuada la suma, y $k_n^2 = (\omega_n/c)^2 = (\pi l/d)^2 + (\pi m/R)^2 + (\pi n/R)^2$ con l, m, n enteros. El cálculo da, con $A = L^2$,

$$\begin{aligned} U(d) &= \lim_{R\to\infty} \lim_{\alpha\to 0} \frac{-\pi^2}{720}\hbar c A \left[\frac{1}{d^3} + \frac{1}{(R-d)^3} - \frac{1}{(\lambda R)^3} - \frac{1}{(1-\lambda)^3 R^3} + O(\alpha)\right] \\ &= -\frac{\pi^2 \hbar c A}{720 d^3}, \end{aligned}$$

con lo que la fuerza de Casimir resulta

$$F = -\frac{\partial U}{\partial d} = -\frac{\pi^2 \hbar c A}{240 d^4}.$$

Problemas

23. 1. Con base en argumentos heurísticos similares a los usados en la sección 23.3, determine la energía del estado base del oscilador armónico.

23. 2. Suponga que la densidad espectral del campo de radiación del vacío tiene la forma $\rho(\omega) = \lambda\omega^n$, donde λ es una constante. A partir de la condición de equilibrio detallado, determine el mínimo valor entero de n para el cual un átomo hidrogenoide posee un estado estacionario ligado, considerando la parte sistemática de la órbita como circular.

23. 3. Derive detalladamente la ecuación (23.11).

23. 4. Construya la solución general $x(t)$ para el oscilador armónico inmerso en el campo de punto cero con condiciones iniciales arbitrarias y demuestre que la solución estacionaria (asintótica para $t \to \infty$) está dada aproximadamente por la ecuación (23.12).

23. 5. Derive detalladamente a partir de las ecuaciones (23.14) y (23.15) la función de autocorrelación y la variancia de $x(t)$ para el oscilador armónico estacionario.

23. 6. Demuestre que las definiciones usadas en la electrodinámica estocástica dan para la dispersión de la energía del estado base del oscilador armónico $\sigma_H^2 = E_0^2$.

23. 7. Calcule la energía media del sistema de osciladores descrito por la densidad de equilibrio (23.27) y demuestre que las energías E_n de la ecuación (23.29) están dadas por la fórmula cuántica $E_n = E_0(2n + 1)$.

23. 8. Demuestre que $\int (2A\nabla A \cdot \nabla S + A^2\nabla^2 S)\, dx = 0$ para A y S reales que se anulan suficientemente rápido en el infinito, y que esta igualdad equivale en general a $\langle \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} + (\hbar/2m)\nabla \cdot \mathbf{v} \rangle = 0$, donde $\mathbf{u}$ y $\mathbf{v}$ son las velocidades estocástica y sistemática introducidas en el problema ilustrativo 23.1 del texto.

Problemas adicionales

23. 1. El ruido blanco estacionario se llama así porque su densidad espectral es una constante, la misma para todas las frecuencias. Demuestre en detalle que la función de autocorrelación de un ruido blanco es $\langle E(t')\, E(t) \rangle = A\delta(t' - t)$ y exprese el valor de la constante A en términos de la densidad de potencia.

23. 2. Demuestre que si se mantiene sin cambio la reacción de radiación en la ecuación

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x - \tau \dddot{x} = \frac{e}{m} E(x, t),$$

la solución estacionaria es

$$x(t) = \frac{e}{\sqrt{2\pi} m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{E}(\omega)\, e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\tau\omega^3}\, d\omega.$$

Compruebe que hasta términos lineales en τ, la expresión

$$x(t) = \frac{e}{m\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{E}(\omega) e^{i\omega t}}{(1 - i\tau\omega)\left(-\omega^2 + \omega_0^2 + i\tau\omega_0^2\omega\right)}\, d\omega$$

es equivalente a la dada arriba, incluso para frecuencias muy altas, pero tales que $\tau\omega \ll 1$. Esto comprueba que el hecho de dejar la expresión integral para la fuerza eléctrica en la ecuación integro-diferencial (véase la discusión en el problema PXXIII.4):

$$m\ddot{x} = f(x) + \tau\dot{x}\frac{df(x)}{dx} + e\int_0^{\infty} E(t + \tau s) e^{-s}\, ds$$

es un mecanismo indirecto para recuperar el término $i\tau\omega^3$ que controla el comportamiento de la integral a altas frecuencias.

23. 3. Calcule $\langle \dot{x}^2 \rangle$ con la fórmula

$$\langle \dot{x}(t')\, \dot{x}(t) \rangle = \frac{4\pi e^2}{3m^2} \int_0^{\infty} \frac{\omega^2 \rho_0(\omega)\, e^{i\omega(t'-t)}\, d\omega}{(1 + \tau^2\omega^2)\left|-\omega^2 + \omega_0^2 - i\tau\omega_0^2\omega\right|^2}$$

(deducida en el problema PXXIII.5), introduciendo en el integrando un corte abrupto en una cierta frecuencia ω_c. Determine un valor apropiado para esta frecuencia de corte y muestre que el resultado, es independiente de esta selección cuando $\omega_c \to \infty$.

23. 4. Resuelva el problema del átomo estudiado en el problema PXXIII.11, suponiendo que el campo de fondo es un ruido blanco.

23. 5. Dos delgadísimas placas metálicas de 10 Å de lado e inicialmente neutras, se encuentran a 20 Å de distancia. Calcule el número de electrones que es necesario agregar a cada placa para que la repulsión coulombiana contrarreste la atracción de Casimir.

A. Apéndices matemáticos

A.1. Introducción: Solución de ecuaciones diferenciales lineales y homogéneas de segundo orden

Las ecuaciones diferenciales que generan las funciones especiales de la física tienen la forma general

$$\frac{d^2y}{dx^2} + p(x)\frac{dy}{dx} + q(x)y = 0. \qquad (A.1)$$

Es simple demostrar que si y_1 y y_2 son dos soluciones independientes de $(A.1)$, entonces cualquier otra solución puede escribirse en la forma

$$y_3 = ay_1 + by_2, \qquad (A.2)$$

en donde a y b son coeficientes constantes arbitrarios, que se escogen para que y_3 cumpla las condiciones de frontera requeridas; a y_3 se le llama solución general de la ecuación $(A.1)$.

En general, las soluciones de $(A.1)$ no pueden expresarse en términos de funciones elementales; en estos casos se acostumbra resolver la ecuación diferencial mediante desarrollos en serie de Taylor y se considera que estas series *definen* nuevas funciones, las funciones especiales. Pero para que sea posible hacer un desarrollo de y en serie de Taylor en la vecindad de un punto, se requiere que y sea univaluada y que existan todas sus derivadas, es decir, que sea analítica en dicho punto. Como las derivadas superiores de y pueden obtenerse por derivación sucesiva de la ecuación $(A.1)$, concluimos que para que exista tal desarrollo, las funciones p y q deben a su vez ser analíticas en el mismo. Los puntos en que p y q son analíticas se llaman puntos ordinarios de la ecuación diferencial; en ellos y es analítica. De aquí se sigue que las singularidades de la solución general se localizan en los puntos en que p y q poseen polos o, más en general, en los que estas funciones no son analíticas: éstos son los puntos singulares de la ecuación diferencial.

Se acostumbra distinguir entre dos tipos de puntos singulares. Punto singular regular es aquel donde la solución general tiene un polo o un punto ramal; punto singular irregular es aquel donde la solución general tiene una singularidad esencial. Para determinar cuándo ocurre cada una de estas singularidades se procede como sigue.[1] Se demuestra primero que si p tiene un polo en $x = a$, pero q es analítica en

[1] La presentación es esquemática; el lector interesado debe recurrir a cualquier texto especializado para los detalles (véase la bibliografía al final del libro).

$x = a$, entonces una de las dos soluciones es analítica en $x = a$ y la segunda posee una singularidad (un punto ramal si p tiene un polo simple, o una singularidad esencial si p tiene un polo de orden superior en $x = a$). Si ahora se escribe (con f y g analíticas en $x = a$):

$$p = \frac{f(x)}{(x-a)^m}, \qquad q = \frac{g(x)}{(x-a)^n}$$

y se propone que $y = uv$, en donde u es analítica, usando el teorema anterior se demuestra que si $m = 0$, 1 y $n = 0$, 1, 2, entonces el punto $x = a$ es singular regular. En este caso la función v queda dada por

$$v = (x-a)^s,$$

en donde s es solución de la ecuación de segundo grado llamada *ecuación indicial:*

$$s^2 + [f(a) - 1]s + g(a) = 0, \tag{A.3}$$

cuyos coeficientes $f(a)$ y $g(a)$ están definidos como sigue

$$f(a) = \lim_{x \to a}(x-a)p(x), \tag{A.4a}$$

$$g(a) = \lim_{x \to a}(x-a)^2 q(x). \tag{A.4b}$$

La ecuación indicial determina dos valores de s, uno para cada una de las dos soluciones independientes que determinan la solución general. Si desarrollamos cada una de las dos funciones u (que por hipótesis son analíticas) en serie de Taylor, la solución general toma la forma:[2]

$$\begin{aligned} y &= (x-a)^{s_1} \sum_k a_k (x-a)^k + (x-a)^{s_2} \sum_k b_k (x-a)^k \\ &= (x-a)^{s_1} \left[\sum_k a_k (x-a)^k + (x-a)^{s_2 - s_1} \sum_k b_k (x-a)^k \right]. \end{aligned} \tag{A.5}$$

En el caso de que resulte $s_1 = s_2$, o bien estas raíces difieran por un número entero, las soluciones anteriores dejan de ser independientes y se hace necesario recurrir a métodos más generales, que no revisaremos aquí. Cuando en la representación anterior de p y q resulta $m > 1$ o $n > 2$, es decir, cuando p posee un polo de orden superior al primero o q posee un polo de orden superior al segundo en $x = a$, una o las dos soluciones independientes tienen una singularidad esencial y $x = a$ es un punto singular irregular.

El comportamiento de la solución en el infinito se determina haciendo el cambio de variable $x = 1/z$ y aplicando las reglas anteriores al punto $z = 0$. Por ejemplo, la ecuación

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2 y = 0$$

[2] El procedimiento empleado para construir la solución general ($A.5$) se conoce con el nombre de *método de Frobenio*.

se transforma en

$$\frac{d^2y}{dz^2} + \frac{2}{z}\frac{dy}{dz} + \frac{k^2}{z^4}y = 0,$$

que muestra que $z = 0$ es un punto singular irregular. En general es posible mostrar que si xp o $x^2q \to \infty$ cuando $x \to \infty$, la singularidad en el infinito es esencial, y que si $(2x - x^2p) \to \infty$ o $x^4q \to \infty$ cuando $x \to \infty$, la singularidad es no esencial. El punto en el infinito es regular en cualquier otro caso.

Para resolver una ecuación diferencial que posee singularidades, con frecuencia resulta conveniente extraer primero una o varias de ellas y resolver después por series para la parte regular. Éste es precisamente el mecanismo que se siguió en el texto; por ejemplo, extrayendo factores exponenciales que eliminan las singularidades esenciales en el infinito, etcétera.

Una vez identificadas las singularidades de la ecuación diferencial podemos pasar a resolverla; frecuentemente es útil extraer primero de la solución los factores v, escribiendo $y = uv$ con la v apropiada al problema, para obtener una ecuación diferencial para la función regular u. Consideremos que $(A.1)$ representa esta ecuación o la original, según nos convenga; en cualquier caso, deseamos resolver esta ecuación mediante un desarrollo en serie. Podemos usar dos procedimientos.

El primero consiste en construir la serie de Taylor para la solución general, calculando directamente los coeficientes diferenciales por derivación sucesiva de la ecuación $(A.1)$. Como ilustración, supóngase que buscamos un desarrollo de la solución en torno a $x = 0$ (que se supone que es un punto regular):

$$y(x) = \sum_k \frac{y^{(k)}(0)}{k!}x^k.$$

De la ecuación $(A.1)$ se sigue que

$$y'' = -py' - qy$$

y al derivar, que

$$y''' = -py'' - (p' + q)y' - q'y = (p^2 - p' - q)y' + (pq - q')y.$$

Está claro que podemos escribir la derivada k-ésima en la forma

$$y^{(k)}(x) = f_k(x)y + g_k(x)y',$$

y que, por lo tanto,

$$y^{(k)}(0) = f_k(0)y_0 + g_k(0)y'_0,$$

en donde y_0 y y'_0 se conocen a partir de las condiciones de frontera. Al sustituir, queda

$$y(x) = y_0 \sum_k \frac{f_k(0)}{k!}x^k + y'_0 \sum_k \frac{g_k(0)}{k!}x^k, \qquad (A.6)$$

es decir, la solución general queda expresada una vez más como la suma de dos soluciones particulares. Los primeros coeficientes f_k y g_k en $x = 0$ son

$$\begin{array}{ll} f_0 = 1, & g_0 = 0, \\ f_1 = 0, & g_1 = 1, \\ f_2 = -q, & g_2 = -p, \\ f_3 = pq - q', & g_3 = p^2 - p' - q. \end{array}$$

Como ejemplo, aplicaremos el método anterior para resolver la ecuación

$$y'' - k^2 y = 0.$$

Como hemos visto, la solución de esta ecuación tiene una singularidad esencial en el infinito; todos los demás puntos son regulares. Por lo tanto podemos expresar la solución general como una serie de Taylor alrededor del origen, que será válida para toda $x \leq \infty$. Como $p = 0, q = -k^2$, las derivadas superiores de y son

$$y^{(2n)} = k^{2n} y, \qquad y^{(2n+1)} = k^{2n} y',$$

de donde se sigue que

$$f_{2n}(0) = g_{2n+1}(0) = k^{2n}, \qquad f_{2n+1}(0) = g_{2n}(0) = 0.$$

Al sustituir en $(A.6)$ se obtiene

$$y = y_0 \cosh kx + \frac{1}{k} y_0' \operatorname{senh} kx,$$

en donde las funciones senh y cosh se han definido con las series

$$\operatorname{senh} x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}, \qquad \cosh x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!}.$$

El segundo procedimiento, que en general es más rápido que el anterior, consiste en proponer un desarrollo en serie de la forma $(A.5)$ alrededor de cualquiera de los puntos singulares (el que nos interesa) o de un punto regular, y sustituir en la ecuación diferencial; después de hacer las transformaciones algebraicas necesarias se igualan a cero los coeficientes de las diversas potencias de x, lo que da un sistema infinito de ecuaciones entre los coeficientes del desarrollo; éstas son las *fórmulas de recurrencia,* cuya solución determina los coeficientes. Con este procedimiento, lo que se ha hecho es transformar el problema de resolver la ecuación diferencial en el de resolver una secuencia infinita de ecuaciones algebraicas, que determinan los coeficientes del desarrollo.

Ilustraremos el método anterior con la ecuación de Hermite:

$$u'' - 2xu' + 2\alpha u = 0. \tag{A.7}$$

La ecuación es evidentemente regular en el origen; para estudiar su comportamiento en el infinito introducimos $z = 1/x$ y obtenemos

$$\frac{d^2u}{dz^2} + 2\left(\frac{1}{z} + \frac{1}{z^3}\right)\frac{du}{dz} + \frac{2\alpha}{z^4} u = 0;$$

puesto que $q \sim 1/z^4$ y p contiene el término $1/z^3$, la solución posee una singularidad esencial en el infinito; en efecto, es fácil mostrar que la solución general de $(A.7)$ crece exponencialmente en el infinito. Por razones físicas, concentraremos nuestro interés en las posibles soluciones (particulares) regulares de esta ecuación. Para encontrarlas, proponemos un desarrollo en serie en torno al origen:

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

y obtenemos por sustitución en $(A.7)$

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k x^{k-2} - 2\sum_{k=0}^{\infty}(k-\alpha)a_k x^k = 0.$$

Podemos transformar el primer término como sigue:

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k x^{k-2} = \sum_{k'=2}^{\infty} k'(k'-1)a_{k'} x^{k'-2} = \sum_{k=0}^{\infty}(k+2)(k+1)a_{k+2}x^k$$

(primero cambiamos la variable muda k por k' notando que debido al coeficiente $k(k-1)$ los valores $k = 0, 1$ no contribuyen a la suma; después hicimos el cambio de variable $k' = k+2$). Al sustituir obtenemos

$$\sum_{k=0}^{\infty}[(k+1)(k+2)a_{k+2} - 2(k-\alpha)a_k]x^k = 0;$$

al igualar a cero el coeficiente de cada potencia de x y despejar, queda

$$a_{k+2} = -\frac{2(\alpha-k)}{(k+1)(k+2)}a_k, \quad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{A.8}$$

Ésta es la ecuación de recurrencia entre los coeficientes a_k; en este caso es una relación entre dos coeficientes, pero normalmente resultan relaciones entre tres coeficientes diferentes. En este último caso el análisis se hace muy complicado, por lo que resulta conveniente extraer antes factores como $(x-a_1)^{s_1}(x-a_2)^{s_2}$ o cualquier otro que simplifique las relaciones de recurrencia. El sistema $(A.8)$ determina a_k para $k \geq 2$ en términos de a_0 y de a_1, que resultan indeterminadas (son las constantes de integración). Al sustituir, se obtiene la suma de dos series distintas como solución general:

$$u = a_0\left[1 - \frac{2\alpha}{2!}x^2 + \frac{2^2\alpha(\alpha-2)}{4!}x^4 - \frac{2^3\alpha(\alpha-2)(\alpha-4)}{6!}x^6 + \cdots\right] + a_1\left[x - \frac{2(\alpha-1)}{3!}x^3 + \frac{2^3(\alpha-1)(\alpha-3)}{5!}x^5 + \cdots\right]. \tag{A.9}$$

En el caso general (α arbitraria) ambas series divergen exponencialmente en el infinito, según hemos dicho (o según puede comprobarse directamente al calcular el cociente de dos coeficientes sucesivos en el límite $n \to \infty$, pues tal cociente corresponde precisamente al de la función e^{x^2}, que es la solución asintótica de $(A.7)$, como puede comprobarse por sustitución directa tomando el límite $x \to \infty$). Sin embargo, es posible seleccionar el parámetro α para que *una* de las dos series se corte.[3] Esto significa que para valores enteros positivos de α *una* de las soluciones es regular y la otra singular, por lo que si tomamos el coeficiente de esta última como cero, la solución particular obtenida es regular. Por lo tanto, la ecuación de

[3] A partir de $(A.9)$ está claro que si α es un entero par, la primera serie se corta, pero no la segunda; si α es un entero impar, sucede lo contrario.

Hermite tiene soluciones regulares (polinomiales) sólo para $\alpha = n$, $n = 0, 1, 2, \ldots$; éstos son los polinomios de Hermite $H_n(x)$.

La ecuación diferencial de Hermite

$$u_n'' - 2xu_n' + 2nu_n = 0$$

es un caso particular de la ecuación diferencial

$$g_2(x)f_n'' + g_1(x)f_n' + a_n f_n = 0, \tag{A.10}$$

en donde g_1 y g_2 son funciones de x que no dependen de n, y a_n es una constante que puede depender de n. Las soluciones regulares de la ecuación (A.10) son los llamados polinomios ortogonales, que poseen una serie de propiedades comunes, algunas de las cuales enumeraremos a continuación.

Los polinomios $f_n(x)$ son de grado n y son ortogonales en el intervalo $a \leq x \leq b$, con respecto a una cierta función de peso $w(x) \geq 0$; esto quiere decir que poseen la propiedad (de ortogonalidad en (a, b)):

$$\int_a^b w(x)f_n(x)f_m(x)\,dx = 0, \quad n \neq m. \tag{A.11}$$

La función de peso determina totalmente los polinomios, salvo por un factor de normalización, que queda dado por la expresión

$$\int_a^b w(x)f_n^2(x)\,dx = h_n. \tag{A.12}$$

A partir de la ecuación diferencial (A.10) puede demostrarse que los polinomios ortogonales satisfacen una relación de recurrencia

$$f_{n+1} = (a_n + b_n x)f_n - c_n f_{n-1} \tag{A.13}$$

y una fórmula de Rodrigues (no todos):

$$f_n = \frac{d_n}{w(x)}\frac{d^n}{dx^n}[w(x)g^n(x)]. \tag{A.14}$$

En estas fórmulas, $g(x)$ representa un polinomio en x independiente de n, mientras que a_n, b_n, c_n y d_n son parámetros que pueden depender de n. Por último, es conveniente señalar que los polinomios ortogonales pueden generarse mediante un desarrollo en serie de potencias de una función generatriz (o generadora), que aparecen como los coeficientes del desarrollo. En concreto, si $g(x, t)$ es la función generadora, que depende de la variable t y el parámetro x, se tiene

$$g(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n f_n(x)t^n, \tag{A.15}$$

en donde α_n son coeficientes numéricos que se introducen por comodidad.

Entre los polinomios ortogonales más importantes para este curso se cuentan los de Hermite, los de Legendre y asociados de Legendre y los de Laguerre y asociados de Laguerre, los cuales repasaremos brevemente en lo que sigue.

A.2. Polinomios de Hermite

La ecuación diferencial de Hermite es

$$H_n'' - 2xH_n' + 2nH_n = 0. \tag{A.16}$$

La normalización se escoge para que el coeficiente de x^n en H_n sea 2^n; de la ecuación $(A.9)$ se sigue que

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} + \cdots ; \tag{A.17}$$

el último término es proporcional a x o es una constante; H_n es par o impar si n es par o impar, respectivamente. Los polinomios de Hermite tienen la siguiente función generadora

$$F(x,t) = e^{2xt-t^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(x)}{n!} t^n. \tag{A.18}$$

Para comprobar esto, observamos que $dF/dt = 2(x-t)F$ y que $dF/dx = 2tF$, de donde se sigue que $dF/dt + dF/dx = 2xF$; de estas relaciones se sigue que F satisface la ecuación $d^2F/dx^2 - 2xdF/dx + 2tdF/dt = 0$, que se cumple idénticamente si F está dada por el desarrollo en serie $(A.18)$; además, el coeficiente de x^n en el desarrollo de la ecuación $(A.18)$ es 2^n. Un desarrollo de Taylor nos permite escribir

$$F(x,t) = e^{x^2} e^{-(x-t)^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d^n F}{dt^n} \right)_{t=0} \frac{t^n}{n!};$$

al comparar con la ecuación $(A.18)$ obtenemos una expresión cerrada para H_n:

$$H_n(x) = \left(\frac{d^n F(x,t)}{dt^n} \right)_{t=0} = e^{x^2} \left[\frac{d^n}{dt^n} e^{-(x-t)^2} \right]_{t=0},$$

que da la fórmula de Rodrigues para los polinomios de Hermite:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}. \tag{A.19}$$

Al derivar la función generadora es fácil mostrar que

$$H_n'(x) = 2nH_{n-1}(x). \tag{A.20}$$

De esta expresión y de la ecuación diferencial de Hermite se sigue la relación de recurrencia

$$H_{n+1}(x) = 2xH_n(x) - 2nH_{n-1}(x). \tag{A.21}$$

Con ayuda de la función generadora (o a partir de $(A.19)$) es posible comprobar que la relación de ortogonalidad de los polinomios de Hermite es

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x)\, dx = 0 \quad (n \neq m), \tag{A.22}$$

relación que exhibe que $w = e^{-x^2}$ es la función de peso; por esta razón se introducen a veces las funciones de Hermite $e^{-x^2/2}H_n(x)$ que son ortonormales con peso 1; el factor de normalización es

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n^2(x)\, dx = 2^n n! \sqrt{\pi}. \tag{A.23}$$

Los primeros polinomios de Hermite son

$$\begin{array}{ll} H_0 = 1 & H_1 = 2x \\ H_2 = 4x^2 - 2 & H_3 = 8x^3 - 12x \\ H_4 = 16x^4 - 48x^2 + 12 & H_5 = 32x^5 - 160x^3 + 120x. \end{array} \tag{A.24}$$

A.3. Polinomios de Legendre y armónicos esféricos

Pasamos al estudio de las soluciones de la ecuación (12.44), obtenida para la parte angular de la ecuación de Schrödinger de un problema central:

$$\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\operatorname{sen}\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta}\right)\Theta = 0. \tag{A.25}$$

Con el cambio de variable $x = \cos\theta$, esta ecuación se transforma en

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2}\right)\Theta = 0. \tag{A.26}$$

Estudiaremos primero el caso particular de esta ecuación con $m = 0$, que es la llamada ecuación diferencial de Legendre:

$$(1-x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \lambda\Theta = 0. \tag{A.27}$$

Nos interesan sólo las soluciones regulares dentro del intervalo $(-1, +1)$; nótese que $x = 1$ y $x = -1$ son puntos singulares regulares de la ecuación (A.27). Si proponemos una solución en la forma de un desarrollo de Taylor alrededor de $x = 0$ (que es punto regular) $\Theta = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$, la relación de recurrencia resulta

$$a_{k+2} = \frac{k(k+1) - \lambda}{(k+1)(k+2)} a_k.$$

Tomando $a_1 = 0$, $a_0 \neq 0$, obtenemos una solución par y tomando $a_0 = 0$, $a_1 \neq 0$, una impar; en ambos casos se cumple que $(a_{k+2}/a_k) \to 1$ cuando $k \to \infty$, por lo que las dos soluciones resultan divergentes para $x = \pm 1$ ($\theta = 0$ o π). La única forma de obtener soluciones regulares es seleccionar λ tal que garantice que una de las series se corte; en tal caso la correspondiente solución se reduce a un polinomio de Legendre (que es par o impar), mientras que la otra solución es singular. De la relación de recurrencia se sigue que existe una solución regular, si y sólo si el parámetro λ tiene el valor

$$\lambda = l(l+1), \tag{A.28}$$

en donde l es un entero positivo. Por lo tanto, los polinomios de Legendre son funciones pares de x si l es par e impares si l es impar. Los primeros polinomios se obtienen inmediatamente de los resultados anteriores y son

$$\begin{aligned} &P_0(x) = 1 && P_1(x) = x \\ &P_2(x) = \tfrac{1}{2}(3x^2 - 1) && P_3(x) = \tfrac{1}{2}(5x^3 - 3x) \\ &P_4(x) = \tfrac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3) && P_5(x) = \tfrac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x). \end{aligned} \tag{A.29}$$

La normalización se ha escogido para que se cumpla que

$$P_l(\pm 1) = (\pm 1)^l. \tag{A.30}$$

Es posible obtener una fórmula de Rodrigues para los polinomios de Legendre. En efecto, la función $v(x) = (x^2 - 1)^l$ satisface la ecuación

$$(1 - x^2)v' + 2lxv = 0;$$

derivando esta ecuación $l + 1$ veces sucesivas obtenemos

$$(1 - x^2)v^{(l+2)} - 2lxv^{(l+1)} + l(l + 1)v^{(l)} = 0.$$

Al comparar esta expresión con la ecuación $(A.27)$ (con $\Theta = P_l, \lambda = l(l + 1)$), se obtiene la fórmula de Rodrigues:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2 - 1)^l \tag{A.31}$$

(la normalización se escogió de acuerdo con la ecuación $(A.30)$). A partir de la ecuación $(A.31)$ se obtiene por integración por partes el siguiente resultado, que muestra que los polinomios de Legendre son ortogonales con función de peso $w(x) = 1$:

$$\int_{-1}^{1} P_l(x)P_{l'}(x)\,dx = \frac{2}{2l + 1}\delta_{ll'}. \tag{A.32}$$

Asimismo, es posible derivar la siguiente fórmula de recurrencia a partir de la fórmula de Rodrigues:

$$(n + 1)P_{n+1}(x) = (2n + 1)xP_n(x) - nP_{n-1}(x). \tag{A.33}$$

La función generadora de los polinomios de Legendre proporciona una fórmula de gran importancia práctica:

$$F(x, t) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2xt + t^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x)t^n. \tag{A.34}$$

Esta ecuación puede comprobarse como sigue. Derivándola respecto de t queda

$$\frac{x - t}{(1 - 2xt + t^2)^{3/2}} = \sum_{n=0}^{\infty} nP_n(x)t^{n-1};$$

de aquí y de($A.34$) se sigue que

$$(x-t)\sum P_n(x)t^n = (1-2xt+t^2)\sum nP_n(x)t^{n-1};$$

igualando los coeficientes de cada potencia de t, se obtiene la relación de recurrencia ($A.33$). Como al hacer $t=0$ en la ecuación ($A.34$) y en su derivada respecto de t se obtiene $1=P_0(x)$ y $x=P_1(x)$ (en concordancia con las ecuaciones ($A.29$)), la relación de recurrencia dará los polinomios P_k con la normalización correcta para toda k.

Pasamos ahora a la ecuación asociada de Legendre, ecuación ($A.26$), cuyas soluciones regulares son los polinomios asociados de Legendre. Como esta ecuación depende de m^2, un cambio en el signo de m no debe alterar la solución; debido a esto, si Θ_l^m es la solución para $m>0$, la solución para $m\leq 0$ se toma como

$$\Theta_l^{-|m|}(x) = (-1)^m C_{lm}\Theta_l^{|m|}(x), \tag{$A.35$}$$

en donde C_{lm} es una constante arbitrariamente seleccionada.

Para resolver la ecuación ($A.26$) es conveniente extraer primero las singularidades en $x=\pm 1$; con este propósito y siguiendo el método de Frobenio revisado en la introducción, tomamos $m>0$ y $\lambda=l(l+1)$, hacemos

$$\Theta(x) = (1-x^2)^s u(x)$$

y buscamos las funciones regulares u que satisfacen la ecuación diferencial

$$u'' - 2(2s+1)\frac{x}{1-x^2}u' + \left[\frac{l(l+1)-2s(2s+1)}{1-x^2} + \frac{4s^2-m^2}{(1-x^2)^2}\right]u = 0.$$

Vemos que u podrá ser regular si hacemos:[4]

$$4s^2 - m^2 = 0, \tag{$A.36$}$$

es decir, si tomamos $s=\pm m/2$. Como la solución regular corresponde a $s>0$, la ecuación resultante para u es, finalmente,

$$(1-x^2)u'' - 2(m+1)xu' + [l(l+1)-m(m+1)]u = 0. \tag{$A.37$}$$

En vez de resolver paso a paso esta ecuación, vamos a construir sus soluciones a partir de las soluciones de la ecuación de Legendre (ecuación ($A.27$) con $\lambda=l(l+1)$). Derivando esta última m veces sucesivas y rearreglando, se obtiene

$$(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2}\frac{d^mP_l}{dx^m} - 2(m+1)x\frac{d}{dx}\frac{d^mP_l}{dx^m} + [l(l+1)-m(m+1)]\frac{d^mP_l}{dx^m} = 0;$$

comparando con la ecuación ($A.37$), vemos que

$$u = \frac{d^mP_l}{dx^m}.$$

[4] ($A.36$) es la ecuación indicial y la podríamos haber obtenido directamente de las ecuaciones ($A.3$) y ($A.4$), tomando, por ejemplo, $x=1$; se obtiene $f=1, g=-m^2/4$, valores que sustituidos en ($A.3$) reproducen precisamente la ecuación ($A.36$).

Por lo tanto, si las soluciones regulares de la ecuación $(A.26)$ las denotamos como $P_l^m(x)$, con l y m enteros positivos (éstas son las funciones asociadas de Legendre), tendremos que $\Theta = P_l^m$, con

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2}\frac{d^m P_l}{dx^m}, \tag{A.38}$$

fórmula que puede escribirse alternativamente como

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!}(1-x^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(x^2-1)^l = \frac{(-1)^m(l+m)!}{2^l l!(l-m)!}(1-x^2)^{-m/2}\frac{d^{l-m}}{dx^{l-m}}(x^2-1)^l. \tag{A.39}$$

De estas expresiones vemos que las funciones asociadas de Legendre para $m \leq l$ son las únicas soluciones regulares y físicamente aceptables de la ecuación diferencial asociada de Legendre (se les llama también de primera clase, para distinguirlas de las de segunda clase, que son las soluciones singulares). Las primeras funciones asociadas de Legendre son

$$P_1^1(x) = \sqrt{1-x^2}, \qquad P_2^1(x) = 3x\sqrt{1-x^2}, \qquad P_2^2(x) = 3(1-x^2) \tag{A.40a}$$

o, en función del ángulo θ, con $x = \cos\theta$,

$$P_1^1 = \operatorname{sen}\theta, \qquad P_2^1 = 3\operatorname{sen}\theta\cos\theta, \qquad P_2^2 = 3\operatorname{sen}^2\theta. \tag{A.40b}$$

Las funciones asociadas de Legendre son ortogonales respecto del índice l, pero no del índice m; con las convenciones que hemos adoptado se tiene que

$$\int_{-1}^{1} P_l^m P_{l'}^m(x)\,dx = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+m)!}{(l-m)!}\delta_{ll'}. \tag{A.41}$$

Nótese que para $m = 0$ puede hacerse la identificación

$$P_l^0(x) = P_l(x). \tag{A.42}$$

La ecuación (12.41) define los armónicos esféricos como las funciones normalizadas a la unidad que se obtienen al multiplicar una función asociada de Legendre y la función $e^{im\varphi}$. Tomando en cuenta la normalización de P_l^m, ecuación $(A.41)$, obtenemos los armónicos esféricos como las siguientes funciones, para l entero positivo y m entero positivo o negativo, con $|m| \leq l$:[5]

$$Y_l^m(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}(-1)^m P_l^m(\cos\theta)e^{im\varphi}. \tag{A.43}$$

Los primeros armónicos esféricos son

$$\begin{gathered} Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \qquad Y_1^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\operatorname{sen}\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \qquad Y_2^{\pm1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\operatorname{sen}\theta\cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_2^{\pm2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\operatorname{sen}^2\theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{gathered} \tag{A.44}$$

[5] Para m negativo usamos la ecuación $(A.35)$ con $C_{lm} = 1$.

A.4. Polinomios de Laguerre

Los polinomios asociados de Laguerre son las soluciones regulares de la ecuación diferencial

$$\rho u'' + [2(l+1) - \rho]u' + (\beta - l - 1)u = 0. \tag{A.45}$$

Ésta es la ecuación que se obtiene para la parte radial de la función de onda hidrogenoide una vez que se han extraído las soluciones asintóticas en el origen y el infinito. Se acostumbra hacer el cambio de variable $\rho = 2x$; se obtiene

$$xu'' + 2(l+1-x)u' + 2(\beta - l - 1)u = 0. \tag{A.46}$$

De acuerdo con los resultados expuestos en la introducción, el punto $x = 0$ es singular regular, por lo que la solución general de $(A.45)$ es singular en el origen, pero existe una solución particular regular. Para construir esta última, escribimos la solución en forma de serie de Frobenio, ecuación $(A.5)$. Usando las ecuaciones $(A.4)$ vemos que $f(0) = 0$, $g(0) = 0$, por lo que la ecuación indicial se reduce a $s^2 = 0$, es decir, $s_1 = s_2 = 0$; por lo tanto, un simple desarrollo de Taylor de la forma $u = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$ es adecuado. Haciéndolo, se obtiene la relación de recurrencia

$$a_{k+1} = 2\frac{k + l + 1 - \beta}{(k+1)(k+2l+2)} a_k;$$

de esta relación vemos que $a_{k+1}/a_k \to 2/k$ cuando $k \to \infty$; éste es precisamente el comportamiento de los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de la función $e^{2x} = e^{\rho}$; por lo tanto, la serie diverge en forma exponencial. Sin embargo, si la serie se corta la solución será regular; esto se logra si y sólo si β se reduce a un entero positivo,

$$\beta \equiv n = k + l + 1, \tag{A.47}$$

pues en este caso el coeficiente a_{n-l} se anula y con él todos los coeficientes a_k para $k > n - l$, según se sigue de la relación de recurrencia. El método nos da los polinomios asociados de Laguerre y la relación anterior es el resultado más importante que requeriremos en conexión con estos polinomios.

Con el objeto de generalizar un poco, escribimos la ecuación $(A.45)$ en la forma

$$xu'' + (p + 1 - x)u' + (q - p)u = 0, \tag{A.48}$$

que se reduce a $(A.45)$ con la identificación $x = \rho$, $p = 2l+1$, $q = n+l$, $\beta = n$. Para estudiar las soluciones de esta ecuación, tomamos $p = 0$, con lo que se reduce a

$$xu'' + (1 - x)u' + qu = 0, \tag{A.49}$$

que es la llamada ecuación diferencial de Laguerre. Derivando p veces se obtiene $(A.48)$; luego, si llamamos $L^p_{q-p}(x)$ a las soluciones de $(A.48)$ y $L_q(x)$ a las de $(A.49)$, tendremos que

$$L^p_{q-p}(x) = (-1)^p \frac{d^p}{dx^p} L_q(x); \tag{A.50}$$

en particular, $L^0_q = L_q$ (el signo $(-1)^p$ es convencional y se ha escogido para que el coeficiente de x^n sea $(-1)^n$). Con la ayuda de $(A.50)$ es posible demostrar la fórmula de Rodrigues:

$$x^p L^p_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} \left(e^{-x} x^{n+p}\right) \tag{A.51}$$

(en esta fórmula y las que siguen, p es arbitraria, pero $L_n^p(x)$ es un polinomio sólo si p es entero positivo). Desarrollando la fórmula anterior, se obtiene la serie para L_n^p,

$$L_n^p(x) = \sum_{s=0}^{n} (-1)^s \left(\begin{array}{c} n+p \\ n-s \end{array} \right) \frac{x^s}{s!}, \tag{A.52}$$

donde $\binom{n}{m} = n!/r!(n-r)!$ es un coeficiente binomial. Asimismo, de la fórmula de Rodrigues se sigue la relación de ortogonalidad

$$\int_0^\infty e^{-x} x^p L_n^p(x) L_m^p(x)\, dx = \frac{\Gamma(n+p+1)}{n!} \delta_{nm} \tag{A.53}$$

(Re $p > 0$). Las relaciones de recurrencia más frecuentes son

$$x L_n^{p+1} = (n+p+1) L_n^p - (n+1) L_{n+1}^p = (n+p) L_{n-1}^p - (n-x) L_n^p, \tag{A.54}$$

$$\frac{d}{dx} L_n^p(x) = -L_{n-1}^{p+1}(x). \tag{A.55}$$

La función generadora es

$$\exp\left(-\frac{tx}{1-t} \right) = (1-t)^{p+1} \sum_{n=0}^{\infty} L_n^p(x) t^n, \tag{A.56}$$

expresión que muestra que el exponencial del miembro izquierdo puede desarrollarse en términos de polinomios asociados de Laguerre de índice p arbitrario, cero inclusive. Finalmente, listamos los polinomios de Laguerre más simples; otros se obtienen con las fórmulas anteriores, como ($A.50$) y ($A.52$):

$$L_0^p = 1 \qquad L_1(x) = 1 - x \qquad L_2(x) = 1 - 2x + \tfrac{1}{2} x^2. \tag{A.57}$$

A.5. Funciones cilíndricas de Bessel

Las funciones (cilíndricas) de Bessel son las soluciones de la ecuación diferencial de Bessel:

$$y'' + \frac{1}{x} y' + \left(1 + \frac{\nu^2}{x^2} \right) y = 0, \tag{A.58}$$

con ν arbitraria (real o compleja). Una de las soluciones de esta ecuación es llamada función de Bessel de primer género y se denota convencionalmente como $J_\nu(x)$; si ν *no* es un entero, una segunda solución independiente es $J_{-\nu}(x)$. En este caso se acostumbra introducir la función de Bessel de segunda especie o función de Neumann (también llamada de Weber), que usualmente se denota en física con $N_\nu(x)$ (y en matemáticas con $y_\nu(x)$) y se define como

$$N_\nu(x) = \frac{1}{\operatorname{sen} \pi\nu} \left(\cos \pi\nu J_\nu(x) - J_{-\nu}(x) \right), \quad |\arg x| \leq \pi. \tag{A.59}$$

En términos de estas funciones independientes, se introducen las funciones de Bessel de tercer género o funciones de Hankel

$$H_\nu^{(1,2)}(x) = J_\nu(x) \pm iN_\nu(x), \tag{A.60}$$

en donde el índice 1 corresponde al signo + y el 2 al −. Cuando $\nu = n =$ un entero, J_n y J_{-n} dejan de ser independientes, y resulta

$$J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x), \quad n \text{ entero.} \tag{A.61}$$

Aplicando los métodos discutidos en la introducción, es posible mostrar que la solución en serie de Frobenio de la ecuación de Bessel alrededor del origen es

$$J_\nu(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k!\Gamma(\nu+k+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2k}. \tag{A.62}$$

La función generadora de las funciones de Bessel $J_n(x)$ para n entero es

$$\exp\left[\frac{x}{2}\left(t - \frac{1}{t}\right)\right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(x) t^n \tag{A.63}$$

(para convencerse de la validez de (A.63) basta hacer un desarrollo en serie del exponencial y agrupar los factores de t^n, que reproducen la serie para J_n, ecuación (A.62)). Las relaciones de recurrencia más frecuentemente usadas son ($Z_\nu \equiv Z_\nu(x)$ representa cualquier función de Bessel):

$$x(Z_{\nu-1} + Z_{\nu+1}) = 2\nu Z_\nu, \tag{A.64}$$

$$xZ'_\nu = xZ_{\nu-1} - \nu Z_\nu = \nu Z_\nu - xZ_{\nu+1}. \tag{A.65}$$

Las funciones de Bessel de índice semientero se reducen a una suma finita de funciones circulares:

$$J_{n+1/2}(x) = -\sqrt{\frac{2x}{\pi}} x^n \left(\frac{d}{x\,dx}\right)^n \frac{\operatorname{sen} x}{x}, \tag{A.66a}$$

$$J_{-n-1/2}(x) = \sqrt{\frac{2x}{\pi}} x^n \left(\frac{d}{x\,dx}\right)^n \frac{\cos x}{x}. \tag{A.66b}$$

Para $|x| \gg |\nu|$ se tiene el siguiente comportamiento asintótico de las funciones de Bessel

$$\begin{aligned} J_{\pm\nu}(x) = {} & \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x \mp \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right)\left[1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x^2}\right)\right] \\ & - \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \operatorname{sen}\left(x \mp \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right)\left[\frac{\Gamma(\nu+3/2)}{\Gamma(\nu-1/2)} \cdot \frac{1}{2x} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{x^3}\right)\right]. \end{aligned} \tag{A.67}$$

Cuando la variable x es imaginaria pura resulta con frecuencia conveniente introducir las funciones de Bessel de argumento imaginario I_ν y K_ν, según las fórmulas

$$I_\nu(x) = e^{-\frac{\pi}{2}\nu i} J_\nu(ix), \tag{A.68}$$

$$K_\nu(x) = \tfrac{1}{2}\pi i e^{\frac{\pi}{2}\nu i} H_\nu^{(1)}(ix). \tag{A.69}$$

Para grandes valores de x, I diverge exponencialmente, mientras que K tiende a cero,

$$I_\nu(x) \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} \frac{e^x}{\sqrt{2\pi x}}, \tag{A.70}$$

$$K_\nu(x) \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x}. \tag{A.71}$$

A las funciones I_ν y K_ν se les conoce como *funciones modificadas de Bessel*.

A.6. Funciones esféricas de Bessel

En la sección 13.1 obtuvimos la siguiente ecuación diferencial para la función de onda radial de una partícula libre:

$$y'' + \frac{2}{x}y' + \left(1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right) y = 0 \tag{A.72}$$

(la notación se ha cambiado un poco para ajustarla a la usada en las secciones anteriores). Haciendo el cambio de variable $y = Z/\sqrt{x}$, la ecuación que resulta para la nueva función $Z(x)$ es

$$Z'' + \frac{1}{x}Z' + \left(1 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{x^2}\right) Z = 0.$$

Comparando con la ecuación $(A.58)$, vemos que Z es una función (cilíndrica) de Bessel, con índice semientero $\nu = l + 1/2$; por esta razón, las soluciones de la ecuación $(A.72)$, que pueden escribirse en la forma convencional

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+1/2}(x) \tag{A.73}$$

(y expresiones análogas para las otras funciones cilíndricas de Bessel),[6] reciben el nombre de *funciones esféricas de Bessel*. Las diferentes funciones esféricas de Bessel poseen propiedades que se determinan inmediatamente a partir de su definición, ecuación $(A.73)$, y de las propiedades de las funciones cilíndricas de Bessel; por esta razón, nos concretaremos a enlistar algunas de las más simples e importantes.

Las funciones esféricas de Bessel incluyen las llamadas específicamente funciones esféricas de Bessel o de primera especie $j_l(x)$, de Neumann o de segunda especie $n_l(x)$ y de Hankel o de tercera especie, $h_l^{(1)}(x)$ y $h_l^{(2)}(x)$. Las relaciones entre ellas son

$$h_l^{(1,2)}(x) = j_l(x) \pm i n_l(x); \tag{A.74}$$

las parejas (j_n, n_n) o $(h_k^{(1)}, h_n^{(2)})$ son soluciones linealmente independientes de la ecuación $(A.72)$ para cada $l = n =$ entero positivo o negativo. Por ser proporcionales a las funciones de Bessel de índice semientero, las funciones esféricas de Bessel

[6] El término "función de Bessel" lo usamos genéricamente para referirnos a cualquiera de las soluciones de la correspondiente ecuación diferencial.

pueden expresarse como la suma de un número finito de términos, cada uno de los cuales contiene una función circular. En concreto, las primeras funciones esféricas de Bessel son

$$\begin{aligned} j_0 &= \tfrac{1}{x}\operatorname{sen} x & n_0 &= -\tfrac{1}{x}\cos x \\ j_1 &= \tfrac{1}{x^2}\operatorname{sen} x - \tfrac{1}{x}\cos x & n_1 &= -\tfrac{1}{x^2}\cos x - \tfrac{1}{x}\operatorname{sen} x \\ j_2 &= \left(\tfrac{3}{x^3} - \tfrac{1}{x}\right)\operatorname{sen} x - \tfrac{3}{x^2}\cos x & n_2 &= -\left(\tfrac{3}{x^3} - \tfrac{1}{x}\right)\cos x - \tfrac{3}{x^2}\operatorname{sen} x. \end{aligned} \tag{A.75}$$

Como puede apreciarse en este cuadro, las funciones j_n son las soluciones regulares de la ecuación (*A*.72), mientras que las funciones de Neumann n_n son singulares en el origen. En general, el comportamiento asintótico de estas funciones en el origen es (el doble factorial se define en la sección 24.12):

$$j_l(x) \simeq \frac{1}{(2l+1)!!}x^l, \tag{A.76a}$$

$$n_l(x) \simeq -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad (x \ll |l|), \tag{A.76b}$$

mientras que la correspondiente expresión asintótica para $x \to \infty$ es

$$\begin{aligned} j_l(x) &\simeq \frac{1}{x}\cos\left[x - \tfrac{\pi}{2}(l+1)\right], \\ n_l(x) &\simeq \frac{1}{x}\operatorname{sen}\left[x - \tfrac{\pi}{2}(l+1)\right], \quad (x \gg |l|). \end{aligned} \tag{A.77}$$

En forma cerrada, se tiene que

$$\begin{aligned} j_l(x) &= (-x)^l\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l\left(\frac{\operatorname{sen} x}{x}\right), \\ n_l(x) &= -(-x)^l\left(\frac{1}{x}\frac{d}{dx}\right)^l\left(\frac{\cos x}{x}\right). \end{aligned} \tag{A.78}$$

La función generadora de las funciones esféricas de Bessel es

$$\frac{1}{x}\cos\sqrt{x^2 - 2xt} = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{t^l}{l!}j_{l-1}(x), \tag{A.79}$$

mientras que la de las funciones esféricas de Neumann es

$$\frac{1}{x}\operatorname{sen}\sqrt{x^2 + 2xt} = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-t)^l}{l!}n_{l-1}(x). \tag{A.80}$$

Por otra parte, si f_l representa alguna de las funciones $j_l(x)$, $n_l(x)$, $h_l^{(1,2)}(x)$, entonces cumple las siguientes relaciones de recurrencia,

$$(2l+1)f_l = x(f_{l-1} + f_{l+1}), \tag{A.81a}$$

$$(2l+1)f_l' = lf_{l-1} - (l+1)f_{l+1}. \tag{A.81b}$$

A.7. Algunas constantes y unidades físicas (1998)

angstrom	Å	$10^{-10}\,\mathrm{m}$
fermi	fm	$10^{-15}\,\mathrm{m}$
barn	b	$10^{-28}\,\mathrm{m}^2$
electronvolt	eV	$1.60217\times10^{-19}\,\mathrm{J}$ $1.60217\times10^{-12}\,\mathrm{erg}$
1 cal		$4.186\,\mathrm{J}$ $2.613\times10^{19}\,\mathrm{eV}$
1 u. a. m.	$(1/12)M_{12_C}$	$1.660538\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$ $931.494\,{}^{\mathrm{MeV}}/_{\mathrm{c}^2}$

Carga del electrón	e	$-1.6021\times10^{-19}\,\mathrm{C}$
Masa del electrón	m_e	$9.10938\times10^{-31}\,\mathrm{kg}$ $0.510998\,{}^{\mathrm{MeV}}/_{\mathrm{c}^2}$
Masa del protón	m_p	$1836.152\,m_e$ $1.67262\times10^{-27}\,\mathrm{kg}$ $938.272\,{}^{\mathrm{MeV}}/_{\mathrm{c}^2}$ 1.007276 u. a. m.
Velocidad de la luz (vacío)	c	$2.99792458\times10^{8}\,{}^{\mathrm{m}}/_{\mathrm{s}}$ 137.036 u. a.
Constante de Planck	$\hbar$	$1.0546\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$ $6.5821\times10^{-15}\,\mathrm{eV\cdot s}$
	$\hbar c$	$3.1613\times10^{-26}\,\mathrm{J\cdot m}$ $1.9732\times10^{-11}\,\mathrm{MeV\cdot cm}$
	$\hbar\omega_{\text{visible}}$	$\sim 2\,\mathrm{eV}$
Número de Avogadro	N_A	$6.02214\times10^{23}\,{}^{\mathrm{part}}/_{\mathrm{mol}}$
Permeabilidad del espacio libre	μ_0	$4\pi\times10^{-7}\,{}^{\mathrm{H}}/_{\mathrm{m}}$
Permitividad del espacio libre	$\varepsilon_0=1/\mu_0c^2$	$8.85418\times10^{-12}\,{}^{\mathrm{F}}/_{\mathrm{m}}$
Radio clásico del electrón	$r_0=e^2/4\pi\varepsilon_0mc^2$	$2.8179\times10^{-15}\,\mathrm{m}$
Constante de estructura fina	$\alpha=e^2/\hbar c$	$1/137.036$
Longitud de Compton del electrón	$\lambda_C=\hbar/m_ec$	3.8615×10^{-3} Å
Radio de Bohr	$a_0=\lambda_C/\alpha$	0.5291 Å
Constante de Rydberg	R_H	$109\,737.315\,{}^{1}/_{\mathrm{cm}}$
Magnetón de Bohr	$\mu_B=\lvert e\rvert\,\hbar/2m_0$	$9.2740\times10^{-24}\,{}^{\mathrm{J}}/_{\mathrm{tesla}}$
Constante de Boltzmann	k_B	$1.3806\times10^{-23}\,{}^{\mathrm{J}}/_{\mathrm{K}}$ $8.6173\times10^{-5}\,{}^{\mathrm{eV}}/_{\mathrm{K}}$
	k_BT_{ambiente}	$\sim 0.025\,\mathrm{eV}$

A.8. Múltiplos, submúltiplos decimales y prefijos

Múltiplo	Prefijo	Símbolo	Nombre común en español (inglés)
10^{100}			googol
10^{24}	yotta	Y	cuadrillón (heptillón)
10^{21}	zetta	Z	mil trillones (hexillón)
10^{18}	exa	E	trillón (quintillón)
10^{15}	peta	P	mil billones (cuadrillón)
10^{12}	tera	T	billón (trillón)
10^{9}	giga	G	mil millones (billón)
10^{6}	mega	M	millón
10^{3}	kilo	k	mil
10^{2}	hecto	h	cien
10	deca	da	diez
10^{-1}	deci	d	décima
10^{-2}	centi	c	centésima
10^{-3}	mili	m	milésima
10^{-6}	micro	μ	millonésima
10^{-9}	nano	n	milmilésima (billonésima)
10^{-12}	pico	p	billonésima (trillonésima)
10^{-15}	femto	f	milbillonésima (cuadrillonésima)
10^{-18}	atto	a	trillonésima (quintillonésima)
10^{-21}	zepto	z	miltrillonésima (hexillonésima)
10^{-24}	yocto	y	cuadrillonésima (heptillonésima)

A.9. Identidades de uso frecuente

En lo que sigue u, v, ϕ, ψ son campos escalares y $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{F}$, campos vectoriales.

$$\mathbf{A}\times(\mathbf{B}\times\mathbf{C}) = (\mathbf{A}\cdot\mathbf{C})\,\mathbf{B} - (\mathbf{A}\cdot\mathbf{B})\,\mathbf{C}$$
$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\times\mathbf{C} = (\mathbf{A}\cdot\mathbf{C})\,\mathbf{B} - (\mathbf{B}\cdot\mathbf{C})\,\mathbf{A}$$
$$\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}\times\mathbf{C}) = (\mathbf{A}\times\mathbf{B})\cdot\mathbf{C} = (\mathbf{C}\times\mathbf{A})\cdot\mathbf{B}$$
$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\cdot(\mathbf{C}\times\mathbf{D}) = (\mathbf{A}\cdot\mathbf{C})\,(\mathbf{B}\cdot\mathbf{D}) - (\mathbf{A}\cdot\mathbf{D})\,(\mathbf{B}\cdot\mathbf{C})$$
$$\begin{aligned}(\mathbf{A}\times\mathbf{B})\times(\mathbf{C}\times\mathbf{D}) &= [\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}\times\mathbf{D})]\,\mathbf{C} - [\mathbf{A}\cdot(\mathbf{B}\times\mathbf{C})]\,\mathbf{D}\\ &= [\mathbf{A}\cdot(\mathbf{C}\times\mathbf{D})]\,\mathbf{B} - [\mathbf{B}\cdot(\mathbf{C}\times\mathbf{D})]\,\mathbf{A}\end{aligned}$$

$$\nabla\times(\nabla u) = 0$$
$$\nabla\cdot(\nabla\times\mathbf{A}) = 0$$
$$\nabla\cdot(\nabla u) = \nabla^2 u$$
$$\nabla\times(\nabla\times\mathbf{A}) = \nabla(\nabla\cdot\mathbf{A}) - \nabla^2\mathbf{A}$$
$$\nabla(uv) = u\nabla v + v\nabla u$$
$$\nabla\cdot(u\mathbf{A}) = (\nabla u)\cdot\mathbf{A} + u\nabla\cdot\mathbf{A}$$
$$\nabla\times(u\mathbf{A}) = (\nabla u)\times\mathbf{A} + u\nabla\times\mathbf{A}$$
$$\nabla\cdot(\mathbf{A}\times\mathbf{B}) = \mathbf{B}\cdot(\nabla\times\mathbf{A}) - \mathbf{A}\cdot(\nabla\times\mathbf{B})$$

$$\nabla(\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}) = (\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B} + (\mathbf{B}\cdot\nabla)\,\mathbf{A} + \mathbf{A}\times(\nabla\times\mathbf{B}) + \mathbf{B}\times(\nabla\times\mathbf{A})$$
$$\nabla\times(\mathbf{A}\times\mathbf{B}) = (\mathbf{B}\cdot\nabla)\,\mathbf{A} - (\mathbf{A}\cdot\nabla)\,\mathbf{B} + \mathbf{A}\,(\nabla\cdot\mathbf{B}) - \mathbf{B}\,(\nabla\cdot\mathbf{A})$$

$$\mathbf{F} = \hat{\mathbf{n}}\,(\mathbf{F}\cdot\hat{\mathbf{n}}) + \hat{\mathbf{n}}\times\,(\mathbf{F}\times\hat{\mathbf{n}}) = \mathbf{F}_{\parallel} + \mathbf{F}_{\perp}$$
$$\int_V (\nabla\cdot\mathbf{F})\;\mathrm{d}v = \oint_S \mathbf{F}\cdot\mathrm{d}\mathbf{a} \quad \text{(Teorema de Gauss o de la divergencia)}$$
$$\int_V (\nabla\times\mathbf{F})\;\mathrm{d}v = -\oint_S \mathbf{F}\times\mathrm{d}\mathbf{a} \quad \text{(Variante del teorema de Gauss)}$$
$$\int_V (\nabla u)\;\mathrm{d}v = \oint_S u\,\mathrm{d}\mathbf{a} \quad \text{(Variante del teorema de Gauss)}$$
$$\int_S (\nabla\times\mathbf{F})\cdot\,\mathrm{d}\mathbf{a} = \oint_C \mathbf{F}\cdot\mathrm{d}\mathbf{r} \quad \text{(Teorema de Stokes)}$$
$$\int_S d\mathbf{a}\times\nabla\psi = \oint_C \psi\,d\mathbf{r} \quad \text{(Variante del teorema de Stokes)}$$
$$\int_V \left(\phi\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\phi\right) dv = \oint_S (\phi\nabla\psi - \psi\nabla\phi)\cdot\mathrm{d}\mathbf{a} \quad \text{(Teorema de Green)}$$
$$\int_V \left(\phi\nabla^2\psi + \nabla\phi\cdot\nabla\psi\right) dv = \oint_S \phi\,\mathrm{d}\mathbf{a}\cdot\nabla\psi \quad \text{(1a. identidad de Green)}$$

A.10. Coordenadas curvilíneas

A.10.1. Coordenadas esféricas

Definición:

$$x = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\varphi, \qquad y = r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad z = r\cos\theta,$$
$$0 \le r \le \infty, \qquad 0 \le \theta \le \pi, \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi.$$
$$\frac{\partial r}{\partial x_i} = \frac{x_i}{r}, \qquad \frac{\partial x_i}{\partial r} = \frac{x_i}{r}.$$
$$\frac{\partial\theta}{\partial x} = \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi, \qquad \frac{\partial\theta}{\partial y} = \frac{1}{r}\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad \frac{\partial\theta}{\partial z} = -\frac{1}{r}\,\mathrm{sen}\,\theta.$$
$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{1}{r\,\mathrm{sen}\,\theta}\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial y} = \frac{1}{r\,\mathrm{sen}\,\theta}\cos\varphi, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial z} = 0.$$

Vectores unitarios:

$$\hat{\mathbf{a}}_r = \hat{\mathbf{i}}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{j}}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{k}}\cos\theta,$$
$$\hat{\mathbf{a}}_\theta = \hat{\mathbf{i}}\cos\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{j}}\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi - \hat{\mathbf{k}}\,\mathrm{sen}\,\theta,$$
$$\hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{i}}\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{j}}\cos\varphi.$$
$$\hat{\mathbf{i}} = \hat{\mathbf{a}}_r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\varphi + \hat{\mathbf{a}}_\theta\cos\theta\cos\varphi - \hat{\mathbf{a}}_\varphi\,\mathrm{sen}\,\varphi,$$
$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{a}}_r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{a}}_\theta\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{a}}_\varphi\cos\varphi,$$
$$\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{a}}_r\cos\theta - \hat{\mathbf{a}}_\theta\,\mathrm{sen}\,\theta.$$

$$\hat{\mathbf{a}}_r \times \hat{\mathbf{a}}_\theta = \hat{\mathbf{a}}_\varphi, \qquad \hat{\mathbf{a}}_r \times \hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{a}}_\theta, \qquad \hat{\mathbf{a}}_\theta \times \hat{\mathbf{a}}_\varphi = \hat{\mathbf{a}}_r,$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_r}{\partial \theta} = \hat{\mathbf{a}}_\theta, \qquad \frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_\theta}{\partial \theta} = -\hat{\mathbf{a}}_r, \qquad \frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_\varphi}{\partial \theta} = 0,$$

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_r}{\partial \varphi} = \hat{\mathbf{a}}_\varphi \operatorname{sen}\theta, \qquad \frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_\theta}{\partial \varphi} = \hat{\mathbf{a}}_\varphi \cos\theta, \qquad \frac{\partial \hat{\mathbf{a}}_\varphi}{\partial \varphi} = -\hat{\mathbf{a}}_r \operatorname{sen}\theta - \hat{\mathbf{a}}_\theta \cos\theta.$$

Elemento de longitud:

$$d\mathbf{r} = \hat{\mathbf{a}}_r\, dr + \hat{\mathbf{a}}_\theta r\, d\theta + \hat{\mathbf{a}}_\varphi r \operatorname{sen}\theta\, d\varphi.$$

Elemento de área:

$$da = r^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\varphi.$$

Elemento de volumen:

$$dv = r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi.$$

Operadores diferenciales:

$$\operatorname{grad} u = \nabla u = \hat{\mathbf{a}}_r \frac{\partial u}{\partial r} + \hat{\mathbf{a}}_\theta \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial \theta} + \hat{\mathbf{a}}_\varphi \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial u}{\partial \varphi},$$

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} r^2 A_r + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\operatorname{sen}\theta A_\theta + \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi},$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A} = \hat{\mathbf{a}}_r \frac{1}{r \operatorname{sen}\theta}\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\operatorname{sen}\theta A_\varphi - \frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi}\right) + \frac{\hat{\mathbf{a}}_\theta}{r}\left(\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial A_r}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial r} r A_\varphi\right) + \frac{\hat{\mathbf{a}}_\varphi}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r} r A_\theta - \frac{\partial A_r}{\partial \theta}\right),$$

$$\nabla^2 u = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} ru + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\operatorname{sen}\theta \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2},$$

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{A}\,|_r &= \left(-\frac{2}{r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos\theta}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right) A_r \\ &\quad + \left(-\frac{2}{r^2}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{2\cos\theta}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\right) A_\theta + \left(-\frac{2}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\right) A_\varphi \\ &= \nabla^2 A_r - \frac{2}{r^2} A_r - \frac{2}{r^2}\frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} - \frac{2\cos\theta}{r^2 \operatorname{sen}\theta} A_\theta - \frac{2}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi},\end{aligned}$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}\,|_\theta = \nabla^2 A_\theta - \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} A_\theta + \frac{2}{r^2}\frac{\partial A_r}{\partial \theta} - \frac{2\cos\theta}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial A_\varphi}{\partial \varphi},$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}\,|_\varphi = \nabla^2 A_\varphi - \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} A_\varphi + \frac{2}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial A_r}{\partial \varphi} + \frac{2\cos\theta}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial A_\theta}{\partial \varphi}.$$

$$\nabla = \hat{\mathbf{a}}_r \frac{\partial}{\partial r} - \frac{i}{\hbar r^2}\mathbf{r} \times \mathbf{L},$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2}.$$

A.10.2. Coordenadas cilíndricas

Definición:

$$x = \rho\cos\varphi, \qquad y = \rho\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad z = z,$$
$$0 \le \rho \le \infty, \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi, \qquad -\infty \le z \le \infty.$$

Vectores unitarios:

$$\hat{\mathbf{a}}_\rho = \hat{\mathbf{i}}\cos\varphi + \hat{\mathbf{j}}\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad \hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{i}}\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{j}}\cos\varphi, \qquad \hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{k}}.$$
$$\hat{\mathbf{i}} = \hat{\mathbf{a}}_\rho\cos\varphi - \hat{\mathbf{a}}_\varphi\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad \hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{a}}_\rho\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{a}}_\varphi\cos\varphi.$$
$$\hat{\mathbf{a}}_\rho \times \hat{\mathbf{a}}_\varphi = \hat{\mathbf{k}}, \qquad \hat{\mathbf{a}}_\varphi \times \hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{a}}_\rho, \qquad \hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{a}}_\rho = \hat{\mathbf{a}}_\varphi, \qquad \frac{\partial\hat{\mathbf{a}}_\rho}{\partial\varphi} = \hat{\mathbf{a}}_\varphi, \qquad \frac{\partial\hat{\mathbf{a}}_\varphi}{\partial\varphi} = -\hat{\mathbf{a}}_\rho.$$

Elemento de longitud:

$$d\mathbf{r} = \hat{\mathbf{a}}_\rho\,d\rho + \hat{\mathbf{a}}_\varphi\rho d\varphi + \hat{\mathbf{k}}\,dz.$$

Elemento de volumen:

$$dv = \rho\,d\rho\,d\varphi\,dz.$$

Operadores diferenciales:

$$\nabla u = \hat{\mathbf{a}}_\rho\frac{\partial u}{\partial\rho} + \hat{\mathbf{a}}_\varphi\frac{1}{\rho}\frac{\partial u}{\partial\varphi} + \hat{\mathbf{k}}\frac{\partial u}{\partial z}, \qquad \nabla\cdot\mathbf{F} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho F_\rho) + \frac{1}{\rho}\frac{\partial F_\varphi}{\partial\varphi} + \frac{\partial F_z}{\partial z},$$
$$\nabla\times\mathbf{F} = \frac{1}{\rho}\begin{vmatrix} \hat{\mathbf{a}}_\rho & \rho\hat{\mathbf{a}}_\varphi & \hat{\mathbf{k}} \\ \frac{\partial}{\partial\rho} & \frac{\partial}{\partial\varphi} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_\rho & \rho F_\varphi & F_z \end{vmatrix}, \qquad \nabla^2 u = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial u}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$
$$\nabla^2\mathbf{F}\,|_\rho = \nabla^2 F_\rho - \frac{1}{\rho^2}F_\rho - \frac{2}{\rho^2}\frac{\partial F_\varphi}{\partial\varphi}, \qquad \nabla^2\mathbf{F}\,|_\varphi = \nabla^2 F_\varphi - \frac{1}{\rho^2}F_\varphi + \frac{2}{\rho^2}\frac{\partial F_\rho}{\partial\varphi},$$
$$\nabla^2\mathbf{F}\,|_z = \nabla^2 F_z, \qquad \nabla = \hat{\mathbf{a}}_\rho\frac{\partial}{\partial\rho} + \hat{\mathbf{a}}_\varphi\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\varphi} + \hat{\mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial z}.$$

A.10.3. Coordenadas parabólicas

Definición:

$$x = \xi\eta\cos\varphi, \qquad y = \xi\eta\,\mathrm{sen}\,\varphi, \qquad z = \tfrac{1}{2}\left(\xi^2 - \eta^2\right),$$
$$0 \le \xi \le \infty, \qquad 0 \le \eta \le \infty, \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi.$$
$$\frac{\partial\xi}{\partial x} = \frac{\eta\cos\varphi}{\xi^2+\eta^2}, \qquad \frac{\partial\xi}{\partial y} = \frac{\eta\,\mathrm{sen}\,\varphi}{\xi^2+\eta^2}, \qquad \frac{\partial\xi}{\partial z} = \frac{\xi}{\xi^2+\eta^2}.$$

Vectores unitarios:

$$\hat{\mathbf{a}}_\xi = \hat{\mathbf{i}}\eta\cos\varphi + \hat{\mathbf{j}}\eta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{k}}\xi, \qquad \hat{\mathbf{a}}_\eta = \hat{\mathbf{i}}\xi\cos\varphi + \hat{\mathbf{j}}\xi\,\mathrm{sen}\,\varphi - \hat{\mathbf{k}}\eta,$$
$$\hat{\mathbf{a}}_\varphi = -\hat{\mathbf{i}}\xi\eta\,\mathrm{sen}\,\varphi + \hat{\mathbf{j}}\xi\eta\cos\varphi.$$

Elemento de volumen:

$$dv = \xi\eta\left(\xi^2+\eta^2\right)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi.$$

Operadores diferenciales:

$$\nabla^2 u = \frac{1}{\xi^2+\eta^2}\left(\frac{1}{\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}\xi\frac{\partial u}{\partial\xi} + \frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\eta\frac{\partial u}{\partial\eta}\right) + \frac{1}{\xi^2\eta^2}\frac{\partial^2 u}{\partial\varphi^2}.$$

A.11. Delta de Dirac

Propiedades:

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\,\delta(x)\,dx = f(0),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\,dx = 1.$$

$$\delta(ax-b) = \frac{1}{|a|}\delta\left(x - \frac{b}{a}\right),$$

$$f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x), \quad x\delta(x) = 0,$$

$$f(x)\delta'(x) = f(0)\delta'(x) - f'(0)\delta(x),$$

$$x\delta^{(m)}(x) = -m\delta^{(m-1)}(x),$$

$$x^n\delta^{(m)}(x) = 0 \quad \text{para } n \geq m+1,$$

$$\delta(x) = \frac{d}{dx}H(x), \quad \text{con } H(x) \quad \text{la función escalón de Heaviside,}$$

$$\delta[f(x)] = \sum_n \frac{1}{|f'(x_n)|}\delta[x - x_n], \quad f(x_n) = 0, \quad f'(x_n) \neq 0,$$

$$\delta\left(x^2 - a^2\right) = \frac{1}{2|a|}\left[\delta(x-a) + \delta(x+a)\right],$$

$$\lim_{\eta\to 0^+} \frac{1}{\eta} e^{-x^2/\eta^2} = \sqrt{\pi}\delta(x),$$

$$\lim_{\eta\to 0^+} \frac{\eta}{\eta^2 + x^2} = \pi\delta(x),$$

$$\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t}\,dt,$$

$$\delta_+(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{i\omega t}\,dt = \frac{i}{2\pi}\lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{\omega + i\varepsilon} = \frac{i}{2\pi}\mathrm{P}\frac{1}{\omega} + \frac{1}{2}\delta(\omega),$$

$$\delta_-(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\infty} e^{-i\omega t}\,dt = -\frac{i}{2\pi}\lim_{\varepsilon\to 0^+}\frac{1}{\omega - i\varepsilon} = -\frac{i}{2\pi}\mathrm{P}\frac{1}{\omega} + \frac{1}{2}\delta(\omega).$$

El operador P representa el valor principal.

$$\nabla^2|x| = 2\delta(x),$$

$$\nabla^2\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0).$$

En coordenadas esféricas:

$$\begin{aligned}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) &= \frac{1}{r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\delta(r - r_0)\,\delta(\theta - \theta_0)\,\delta(\varphi - \varphi_0), \quad x_0, y_0, z_0 \neq 0;\\ &= \frac{1}{2\pi r^2\,\mathrm{sen}\,\theta}\delta(r - r_0)\,\delta(\theta), \quad x_0, y_0 = 0, \quad z_0 \neq 0;\\ &= \frac{1}{4\pi r^2}\delta(r), \quad x_0, y_0, z_0 = 0.\end{aligned}$$

En general: $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = \frac{1}{|J(x_i,\xi_i)|}\delta(\xi_1 - \xi_1^0)\,\delta(\xi_2 - \xi_2^0)\,\delta(\xi_3 - \xi_3^0)$.

A.12. Función gamma

Definiciones:

$$\Gamma(z) \equiv \lim_{n\to\infty} \frac{1\cdot 2\cdot 3\ldots n}{z(z+1)(z+2)\ldots(z+n)} n^z, \quad z\neq 0,-1-2,\ldots., \text{ Re } z>0 \quad \text{(Euler)},$$

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty e^{-t}t^{z-1}\,dt, \quad \text{Re } z>0 \quad \text{(Euler)},$$

$$\frac{1}{\Gamma(z)} \equiv ze^{\gamma z}\prod_{n=1}^{\infty}\left(1+\frac{z}{n}\right)e^{-z/n} \quad \text{(Weierstrass)};$$

γ es la constante de Euler-Mascheroni, $\gamma = 0.577216\ldots$

Para $-(n+1) \leq \text{Re}(z) \leq -n$, con $z \neq 0, -1, -2, \ldots$ la función Γ se define por medio de la fórmula de recurrencia

$$\Gamma(z) = \frac{\Gamma(z+1)}{z} = \frac{\Gamma(z+n+1)}{z(z+1)\ldots(z+n)}.$$

Los puntos $z = 0, -1, -2, \ldots$ son polos simples de $\Gamma(z)$.
Relaciones funcionales:

$$\Gamma(z)\Gamma(1-z) = \frac{\pi}{\operatorname{sen}\pi z}.$$

Si β es un número real,

$$|\Gamma(1+i\beta)|^2 = \frac{\pi\beta}{\operatorname{senh}\pi\beta}.$$

Valores y relaciones particulares:

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x),$$

$$\Gamma(n) = (n-1)!,$$

$$\Gamma\left(n+\tfrac{1}{2}\right) = \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi}, \qquad \Gamma\left(\tfrac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi},$$

donde

$$(2n+1)!! = 1\cdot 3\cdot 5\ldots(2n+1) = \frac{(2n+1)!}{2^n n!},$$

$$(2n)!! = 2\cdot 4\cdot 6\ldots 2n = 2^n n!.$$

Comportamiento asintótico:

Para $|z| \to \infty$,

$$\Gamma(z) \sim \sqrt{2\pi}z^{z-1/2}e^{-z}\left(1+\frac{1}{12z}+\frac{1}{288z^2}-\cdots\right), \qquad |\arg z| \leq \pi-\delta, \quad 0\leq\delta\ll 1.$$

Para x real, con $x \to \infty$,

$$\Gamma(x) \sim \sqrt{2\pi}x^{x-1/2}e^{-x}.$$

A.13. Notación relativista

En la notación de Minkowski (la empleada en el texto) la cuarta componente de un cuadrivector es imaginaria; por ejemplo,

$$x = \left(x^1, x^2, x^3, x^4 = ix^0\right) = (x, y, z, ict)\,, \qquad A = \{A_x, A_y, A_z, iA_0\}\,,$$

$$\partial = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{i\partial ct}\right).$$

Los vectores contravariantes se escriben en la forma

$$x^\mu = (ct, x, y, z) = \left(x^0, x^1, x^2, x^3\right).$$

En la métrica de Lorentz el tensor métrico, expresado en términos de sus *componentes covariantes,* es[7]

$$g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} g_{00} & g_{01} & g_{02} & g_{03} \\ g_{10} & g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{20} & g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{30} & g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

La forma *contravariante* del tensor métrico se obtiene a partir de

$$g^{\mu\nu} g_{\mu\nu} = \delta^\mu_\nu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

y resulta

$$g^{\mu\nu} = (g^{-1})_{\mu\nu} = \frac{\text{cofactor}\,(g_{\mu\nu})}{\det(g_{\mu\nu})} = g_{\mu\nu},$$

en donde se tomó en cuenta que $\det(g_{\mu\nu}) = -1$. Sólo para el caso de la métrica de Lorentz resulta $g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu}$.

El cuadrivector covariante de posición es

$$x_\mu = g_{\mu\nu} x^\nu = \{ct, -x, -y, -z\} = (x_0, x_1, x_2, x_3)\,.$$

Asimismo, se tiene

$$p^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial ct}, -\nabla\right).$$

El producto escalar de dos vectores se obtiene por contracción de un índice covariante con uno contravariante, $A \cdot B = g_{\mu\nu} A^\mu B^\nu = A^\mu B_\mu$. Por ejemplo,

$$x \cdot p = x^\mu p_\mu = x_\mu p^\mu = Et - \mathbf{x} \cdot \mathbf{p},$$

con $p^\mu = \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p}\right)$.

[7] La notación puede variar de un autor a otro; la que se presenta en este apéndice es muy común y corresponde a la utilizada, por ejemplo, en J. D. Bjorken y S. D. Drell, *Relativistic Quantum Mechanics* (McGraw Hill, Nueva York, 1964).

Bibliografía

Durante la elaboración de este texto se consultó libremente la literatura sobre el tema; es natural que la presentación elegida para ciertos temas se haya visto influida —en ocasiones muy directamente— por tales consultas, hecho que no necesariamente se reconoce en debida forma en el cuerpo del texto. Para subsanar en parte esta falla, así como para ofrecer al estudiante una lista básica de las referencias generales de uso más común o recomendable, a continuación se presenta la lista de los textos más frecuentemente consultados. Para beneficio del lector, se añaden otros textos, entre ellos algunos apropiados de matemáticas.

1. Manuales y tablas matemáticas

Abramowitz, M. y Stegun, A. (1965), editores, *Handbook of Mathematical Functions, with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Dover, Nueva York).

Arfken, G. (1966, 1985), *Mathematical Methods in Physics* (Academic comp., Nueva York).

Butkov, E. (1968), *Mathematical Physics* (Addison-Wesley, Reading).

Byron Jr., F. W. y Fuller, R. W. (1970), *Mathematics of Classical and Quantum Physics* (Dover, Nueva York).

Gradshteyn, I. S. y Ryzhik, I. M. (1980), *Table of Integrals, Series and Products* (Academic comp., Orlando).

Hassani, S. (1999), *Mathematical Physics* (Springer-Verlag, Nueva York).

Isham, Ch. J. (1989), *Lectures on Groups and Vector Spaces for Physicists* (World Scientific, Singapor).

Lebedev, N. N. (1972), *Special Functions and Their Applications* (Dover, Nueva York).

Marsden, J. (1973), *Basic Complex Analysis* (W. H. Freeman, San Francisco).

Zwillinger, D. (1996), editor, *Standard Mathematical Tables and Formulae,* 30.ª ed. (CRC comp., Nueva York).

2. Textos de mecánica cuántica

Ballentine, L. E. (1990), *Quantum Mechanics* (Prentice Hall, Nueva Jersey).

Bethe, H. A. y Jackiw, R. (1997), *Intermediate Quantum Mechanics,* 3.ª ed. (Addison-Wesley, Nueva York).

Bohm, D. (1951), *Quantum Theory* (Prentice-Hall, Nueva York).

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. y Laloë, F. (1977), *Quantum Mechanics,* vols. I y II (J. Wiley, Nueva York).

Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J. y Grynberg, G. (1989), *Photons and Atoms. Introduction to Quantum Electrodynamics* (J. Wiley, Nueva York).

Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J. y Grynberg, G. (1992), *Atom-Photon Interactions* (*Basic Processes and Applications volúmenes*) (J. Wiley, Nueva York).

Condon, E. U. y Shortley, G. H. (1959), *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University comp., Cambridge).

Cruz-Garritz, D., Chamizo, J. A. y Garritz, A. (1986), *Estructura Atómica. Un enfoque químico* (Fondo Educativo Interamericano, México).

Davydov, A. S. (1965, 1976), *Quantum Mechanics* (Pergamon, Oxford).

Dicke, R. H. (1966), *Introduction to Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading).

Dirac, P. A. M. (1958), *Quantum Mechanics,* 4.ª ed. (Clarendon comp., Oxford).

Feynman, R. P. y Hibbs, A. R. (1965), *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, Nueva York).

French, A. P. y Taylor, E. F. (1978), *An Introduction to Quantum Physics* (Chapman & Hall, Londres; W. W. Norton, Nueva York).

Galindo, A. y Pascual, P. (1978), *Mecánica cuántica* (Alhambra, Barcelona).

Galindo, A. y Pascual, P. (1990), *Quantum Mechanics,* vols.. I y II (Springer-Verlag, Berlín).

Gasiorowicz, S. (1974), *Quantum Physics* (J. Wiley, Nueva York).

Goldstein, H. (1980), *Classical Mechanics,* 2.ª ed. (Addison-Wesley, Reading).

Greiner, W. y Müller, B. (1989), *Quantum Mechanics,* vol. I (Introduction), vol. II (Symmetries), vol. III (Relativistic Wave Equations) (Springer-Verlag, Berlín y Nueva York).

Isham, Ch. J. (1995), *Lectures on Quantum Theory. Mathematical and Structural Foundations* (Imperial College comp., Londres).

Landau, L. D. y Lifshitz, E. M. (1965, 1977), *Quantum Mechanics, Nonrelativistic Theory* (Pergamon, Oxford).

Loudon, R. (1983), *The Quantum Theory of Light* (Clarendon, Oxford).

Merzbacher, E. (1970), *Quantum Mechanics* (J. Wiley, Nueva York).

Messiah, A. *Mécanique Quantique* (1961), vols. I y II (Dunod, París).

Milonni, P. W. (1994), *The Quantum Vacuum. An Introduction to Quantum Electrodynamics* (Academic comp., San Diego).

Pauling, L. y Wilson Jr., E. B. (1935), *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry* (McGraw-Hill, Nueva York).

Sánchez del Río, C. (1991), *Física cuántica,* vols. I y II (Eudema Universidad, Madrid).

Saxon, D. (1968), *Elementary Quantum Mechanics* (Holden-Day, San Francisco).

Schiff, L. I. (1968), *Quantum Mechanics,* 3.ª ed. (McGraw-Hill, Nueva York).

Sokolov, A. A., Loskutov, Yu. M. y Ternov, I. M. (1962), *Kbantobaya Mekhanika* (GUPI, Moscú). Existe traducción (casi completa) al inglés: *Quantum Mechanics* (Holt, Nueva York, 1966).

Transnational College of LEX (TCL), *What is Quantum Mechanics? A Physics Adventure* (Language Research Foundation, MA). Éste es un texto fresco y honesto, escrito por estudiantes, altamente recomendable como introducción al tema; la dirección es: 68 Leonard Street, Belmont, MA 02178.

Yndurain, F. J. (1990), *Mecánica cuántica relativista* (Alianza, Madrid).

3. Problemarios de mecánica cuántica

Cronin, J. A., Greenberg, D. F. y Telegdi, V. L. (1967), *University of Chicago Graduate Problems in Physics, with Solutions* (Addison-Wesley, Reading).

de la Peña, L. y Villavicencio, M. (2003), *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica* (Fondo de Cultura Económica-UNAM, México).

Fernández Álvarez, R. y Sánchez Gómez, J. L. (1996), *100 problemas de física cuántica* (Alianza Editorial, Madrid).

Flügge, S. (1971), *Practical Quantum Mechanics,* vols. I y II (Springer-Verlag, Berlín).

Galindo, A. y Pascual, P. (1989), *Problemas de mecánica cuántica* (Eudema Universidad, Madrid).

Goldman, I. I. y Krivchenkov, V. D. (1957), *Sbornik zadach po kvantoboi mekhanike* (GITTL, Moscú).

Johnson, Ch. S. y Pedersen, L. G. (1986), *Problems and Solutions in Quantum Chemistry and Physics* (Dover, Nueva York).

Kogan, V. I. y Galitsky, V. M. (1963), *Problems in Quantum Mechanics* (Prentice Hall, Nueva Jersey).

Kozel, S., Rashba, E. y Slavatinskii, S. (1986), *Collected Problems in Physics* (Mir, Moscú).

Legrand, A. P. y Heslot, A. (1997), *Pratique de la Physique et de la Chimie Quantiques* (Ellipses, París).

Ter Haar, D. (1964), *Selected Problems in Quantum Mechanics* (Academic comp., Nueva York).

Índice analítico

A

absorción
  de fotones, 632–633, 643
  de partículas, 111–112
  de radiación, 4, 7, 269, 632–643
    inducida, 269, 632
    probabilidad de, 269, 638, 640
    y coeficiente B de Einstein, 268–270, 503, 632
  por un disco negro, 760
  resonante, 632
  y potencial complejo, 111–112
  y sección de colisión, 778
acción, 5, 149
  variables de, 22, 898
  y método WKB, 149–150, 178, 225
aceptor, 176
acoplamiento
  dipolar, 636
  espín-espín, 389, 556, 557, 763
  espín-órbita, 527, 528, 531–534, 671–672, 685, 763, 856
    y modelo de capas, 672, 692
  minimal, 438, 851, 870
  tensorial, 557
actínidos, 674, 677–679
Aharonov-Bohm, efecto, 442
Airy, funciones de, 305
Álvarez, L. W., 535
Ampère, hipótesis de, 516
amplitud de dispersión, 726
amplitud de probabilidad, 42–46, 49, 63, 186–187
amplitud de transición, 276
  y propagador, 277
anchura
  de las líneas espectrales, 659
  de un paquete, 77, 91–92, 288, 333
  de una resonancia, 657, 749, 766
Anderson, 835
aniquilación, operador de, 340, 344
  eigenfunciones del, 351
  y estados coherentes, 349
  Véase también creación
anticonmutadores, 596
antipartículas, 832, 835
apantallamiento. *Véase* blindaje
aproximación de onda rotatoria, 657–659
aproximación dipolar (de onda larga), 503, 889
aproximación no relativista, 529, 643, 831–832, 852–854
aproximación semiclásica. *Véase* método WKB
armónicos esféricos, 373, 376, 385, 427, 922, 925
  generalizados. *Véase* Wigner, E., funciones de
  sólidos, 558–559
  Véase también funciones asociadas de Legendre
Arnold, V. I., 23, 178
Aspect, experimento de, 547–548
atenuación lineal, coeficiente de, 778
átomo de dos niveles, 657–665, 818, 826
átomo de He, 491, 582, 680–688
  efecto de blindaje, 682
  efectos del movimiento nuclear, 437, 680
  energía de ionización, 681, 688–689
  espectro, 15, 437, 681–685
  ortohelio, 685–686
  parahelio, 685–686
  propiedades magnéticas, 527, 692
  tiempo de intercambio, 687
  y método variacional, 681, 687–688

átomo hidrogenoide, 13–16, 23–24, 58, 421, 427–445, 459, 467, 528–537, 671
  analogía con el positronio, 555–556
  campo magnético medio, 468
  correcciones hiperfinas, 528, 535–537, 860
  efecto Lamb, 535
  efecto Stark cuadrático, 492–496, 509
  efecto Stark lineal, 492, 496–497, 509
  efecto Zeeman, 437–445, 527
  efectos del movimiento nuclear, 436–437
  eigenfunciones y eigenvalores, 431
  energía de ionización, 15, 432, 643
  espectro de emisión, 14–15, 24, 432, 436–437, 534
  excentricidad, 432, 467
  orden de degeneración, 431, 860
  origen de la estabilidad, 885–886
  potencial promedio, 461–462, 623, 671
  reglas de selección, 274, 432, 441–442, 526, 537
  según la teoría de Bohr, 11–16, 431, 437
  vida media del estado p, 434–436
  y correcciones relativistas, 532–535, 833, 855, 860
  y método variacional, 615–618, 692
  y radiación de 21 cm, 537
  y teorema del virial, 462, 886
Auger, efecto, 682
Auletta, G., 875
autocorrelación, 913
autoionización, 682

$\mathcal{B}$

Baggott, J., 875
Baker-Campbell-Hausdorff, fórmula de, 320, 357
balance detallado, 269, 898, 902
Ballentine, L. E., 225, 878, 881
Balmer, J. J., 14
  serie de, 14, 433–434, 437, 491, 642
banda, 173
  de conducción, 175–176
  de valencia, 175–176
bandas, teoría de, 170–178
  espectro de, 716
  Véase también teoría de Kronig-Penney
Baracca, A., 7
Bardeen, J., 177
Bargmann, V., 748
  potencial de, 748
barn, 765
Barnett, J. S., 516
barrera
  centrífuga, 376, 757
  de potencial, 119
  dispersión por barrera rectangular, 119, 132–145, 774
  penetración de. *Véase* tunelaje
  y decaimiento α, 134, 156
  y tiempo de retardo, 161–165
Bartlett, P. D., 679
Basov, N. G., 143
Beck, E., 516
Behn, U., 10
Bell, J. S., 230, 548, 880
  teorema de, 230, 540–549, 880
Beltrametti, E. G., 538
Berry, fases de, 444
Berry, M. V., 574
Bessel
  ecuación de, 446, 927–929
  funciones cilíndricas de, 153, 927–930
    de segunda especie o de Neumann (Weber), 927
    de tercera especie o de Hankel, 928–929
    desarrollo de una onda plana en, 452
  funciones esféricas de, 446, 639, 741, 929–930
    de segunda especie o de Neumann, 446, 927
    de tercera especie o de Hankel, 750, 928
  funciones modificadas de, 929
Bethe, H. A., 494, 496, 556
biespinor, 836, 839, 848, 863
Bjorken, J. D., 865, 938
Blackett, serie de, 434
Blanchard, Ph., 908
blindaje, efecto de, 461, 682, 736
Bloch

representación de, 807–808, 826
vector de, 807, 818–820
Bloch, C., 535
ecuación de, 802–803
funciones de onda de, 173
Bogolyubov, N. N., 500
transformación canónica de, 500, 513
Bohm, D., 103, 880, 882
Bohr, N., 11–16, 27, 699, 876–878, 881–883
modelo de, 11, 27
postulado de cuantización, 14, 23, 31
postulados de, 14, 270
radio de, 15, 287, 432, 556
reglas de cuantización de, 14–15, 517, 886
Boltzmann, ecuación de, 599
Bonse, U., 549
Born, M., 11, 31, 45, 712, 877, 883
aproximación de. *Véase* dispersión
Born-Oppenheimer, método de, 712–713
Bose, S. N., 578, 634
ley de (distribución de), 811
Bose-Einstein. *Véase* estadística de
bosones, 574–580, 584, 763
y funciones de ondas simétricas, 573
Boyer, T. H., 346, 621, 885, 887–888, 911
bra. *Véase* vector bra
Braffort, P., 889
-Marshall, ecuación de, 889, 895
Bragg, W. L., 47
ley de, 48
Brattain, W., 178
Breit, G., 748
Breit-Wigner, fórmula de, 752
Brenig, W., 767
Brillouin, L., 149
función de, 555, 565
zonas de, 173
Brillouin-Wigner, serie de, 498–499
Brindley, G. W., 334
Brink, D. M., 389, 524
Brody, T. A., 878
Bunge, M., 875
Bush, V., 654
Butkov, E., 79

C

Caldwell, S. H., 654
calor específico, 10, 803
de un gas diatómico, 334, 717–718
de un metal, 167–168
campo
autoconsistente, 621
cuantizado, 343–344, 349, 639–641, 800
del vacío, 271, 345, 641, 884, 887, 889, 893, 899
capa atómica, 672
Casado, A., 908
Casimir, H. B. G., 621
efecto (fuerza de), 621, 888, 897, 911
Castro, E. A., 460
catástrofe ultravioleta, 4–5, 18
causalidad, 879–880, 883
cáustica, 179
Cayley-Klein, parámetros de, 808
Cetto, A.M., 889, 902, 908
Chamizo, J. A., 680
Chew-Low, modelo de, 766
chips, 177
Cid, R., 878
Cini, M., 865
Cini-Touschek, transformación de, 865
Claverie, P., 885
Clebsch-Gordan, coeficientes de, 387–392, 415, 858
cuadro de, 392
Clifford, álgebra de, 836, 851
coeficiente de atenuación lineal, 778
Cohen, L., 822
Cohen-Tannoudji, C., 534, 648, 726
colapso, 540, 552, 878
Colella, R., 550
colisiones
elásticas, 724–725
inelásticas, 724, 757
Véase también dispersión
Combe, Ph., 908
completez (completitud)
de la descripción cuántica, 883
relación de (cerradura), 81, 107, 205, 236, 309, 311
Véase también EPR
componentes esféricas, 400
composición de momentos angulares, 398
Compton, A. H., 9, 20
efecto, 9, 19–22

Compton, A. H., (*continúa*)
longitud de onda de, 21, 448, 530
computación cuántica, 538
Condon, E. U., 158, 373, 509, 716
conjunto completo, 61, 81, 195
conjunto maximal de operadores conmutativos, 220, 531
conmutadores, 214, 221
de momento angular, 366–368, 378–379, 392
identidad de Jacobi, 235, 292
propiedad de derivación, 233
y desigualdades de Heisenberg, 223, 237
y fluctuaciones, 221
y leyes de movimiento, 245–247, 251–253
y paréntesis de Poisson, 243
conservación
de partículas, ley de, 45
de probabilidad, ley de, 45, 772
leyes de, 247
y simetrías, 258–267
contextualidad, 544, 546–547, 880
continuidad
condiciones de, 121, 123, 125, 128
ecuación de, 40–42, 45, 48, 101, 111, 115, 830
Cook, R. J., 911
Corben, H. C., 442
corchete. *Véase* paréntesis
correcciones
radiativas, 534, 893, 897
relativistas, 529, 534–535, 855
correlación, 543, 559
correlaciones
método de, 657
y (anti)simetrización, 580–582, 602
corrimiento de fase (desfasamiento)
definición de, 741
en la dispersión de pion-nucleón, 764–766
por un pozo tridimensional, 450, 755
y aproximación de Born, 744
y dispersión a bajas energías, 745–748
y matriz S, 743
corrimiento de niveles, 137, 534, 642, 894
Véase también Lamb, efecto
cosido de soluciones. *Véase* empate
Courant, R., 31
creación
de pares, 835
operadores de, 340, 344, 353
Véase también de aniquilación
criptografía cuántica, 538
Cruz, D., 680
cuantización espacial, 365, 445, 516
cuasipartícula, 423, 424, 489
cuerpo negro, 2–7, 16–19, 600, 784, 800
Véase también distribución de Planck
Curie-Langevin, fórmula de, 554, 565
Curie, temperatura de, 570

$\mathcal{D}$

Dalibard, J., 534
Darwin, término de, 530, 533, 855
Davisson, C. J., 33, 36, 46–47
de Broglie, L., 32–35, 103, 883
longitud de onda de, 33–34, 46, 48, 50, 70, 130, 156, 160
postulado o fórmula de, 33
teoría de la doble solución de, 882
Debye, P., 11
temperatura de, 11, 718
decaimiento
α nuclear, 134, 156–161
constante de, 138, 160
espontáneo atómico, 268, 434
y coeficiente A de Einstein, 269, 271, 640
Véase también tunelaje
decoherencia, 537, 539, 551–553, 880
defecto cuántico, 696
degeneración, 69, 425, 441, 462, 690, 833
de intercambio, 567, 570, 573, 585
orden de la, 59
y teoría de perturbaciones, 481
delta de Dirac, 79–84, 86–90, 94, 307, 468
como potencial modelo, 146, 326, 776–778
propiedades de la, 79–83
delta de Kronecker, 79, 82
Dennison, fórmula de, 397
densidad
de carga eléctrica, 48, 831
de corriente, 103–105, 111, 439, 831, 841

de estados, 17, 630, 635–636, 644, 731
de flujo, 41, 101, 186, 408
de modos. *Véase* de estados
de partículas, 42–44, 50, 55, 63, 101, 112, 186
en un pozo rectangular, 66–67, 136
de probabilidad, 45, 49–50, 186, 426, 816, 882, 902
de dos partículas, 602
del oscilador clásico, 49
de un cuerpo negro. *Véase* distribución de Planck
espectral, 3, 16, 106, 269–271, 634–635, 641, 884
relativa de partículas, 44
superficial, 40
volumétrica, 40
desarrollo, teorema de, 62, 201, 208
descripción de Heisenberg, 200, 245, 250
y absorción de energía, 655
y de Schrödinger, 253–258
y leyes de conservación, 253
y leyes de movimiento, 250, 253, 290
y oscilador armónico, 347–349
y partícula libre, 287
descripción de interacción, 246, 288–289, 816
descripción de Schrödinger, 206–208, 244, 289
y de Heisenberg, 253–258
y ecuaciones de evolución, 245, 246, 253
desdoblamiento de niveles, 139, 583
desfasamiento, 135, 450, 740, 741, 748
desigualdades de Bell, 230, 538
desigualdades de Heisenberg, 222–227, 910
interpretación de, 223–226, 897
para eigenestados de $\hat{H}$, 250
para energía y tiempo de cambio, 160, 250
para tiempos diferentes, 290, 362
y estados ligados, 223–226
y momento angular, 368–369, 409
y oscilador armónico, 225
y paquete de mínima dispersión, 227, 333, 896, 910
y pozo rectangular, 226–227, 236
y propiedades de conmutación, 221–223
destrucción. *Véase* aniquilación
deuterón, 446–448, 558–559, 689, 779
Dewitt, B.S., 878
diamagnetismo, 553–554, 897
en el He, 554, 692
susceptibilidad diamagnética, 554, 692
dieléctrica, constante, 502, 504
difracción
de electrones, 33–38, 46–48
de Fraunhofer, 36
patrón de, 36
por un policristal, 47–48
y absorción de partículas, 758, 761
Diner, S., 885
diodo, 176–178
túnel, 177
Dirac, P. A. M., 32, 204, 242, 243, 343, 573, 579, 584, 625, 639, 661, 831, 877, 881–882
álgebra de, 836
ecuación de, 522, 529, 530, 829, 834–839
para partícula en un campo externo, 851–853, 870–871
para partícula libre, 834–836, 844, 847–850
solución exacta, 856–860
y espín, 837–839, 845
mar de, 834–835
matrices de, 835–836, 843, 845
representación quiral, 873
notación de, 204–213, 432
oscilador de, 867
postulado de cuantización, 243
dispersión (difusión), 723–781
a altas energías, 733–734
a bajas energías, 733–734, 745–748
ambigüedades de la amplitud, 744, 766
amplitud de, 723, 726, 729, 731–733, 737, 743, 752
anchura y vida media, 754
aproximación de Born, 729–736, 769–778
región de validez, 734
canal de reacción, 758, 760

dispersión (difusión), (*continúa*)
coeficientes de absorción, 759
de la luz, 20–22, 502–504
de Rutherford, 12, 429, 736
desarrollo en ondas parciales, 740–745, 774
efectos de intercambio, 761–762
efectos del espín, 761–764
estados ligados y resonancias, 748, 756
factor de forma, 737
fórmula de Breit-Wigner, 752
fórmula de rango efectivo, 748
impulso transferido, 727
inelástica, 724, 757–761
matriz de, 131–132, 146, 742–744
normal (de la luz), 504
pión-nucleón, 764–766
por gases nobles, 129
por potenciales débiles, 733
por un átomo, 740
por un disco negro, 760
por un potencial de corto alcance, 725, 735, 740, 748, 776
por un potencial de Yukawa, 735
por un pozo esférico, 449–450, 755
por una barrera impenetrable, 774–775
por una barrera rectangular, 774
región asintótica, 724, 726
resonante, 128–131, 161, 749–757, 766
sección
de colisión y absorción, 760
de Mott, 763
de reacción, 758
de Rutherford, 736, 739, 763
(eficaz) diferencial, 728, 738
elástica, 723, 728
total, 733, 743, 758
sistema CM y de laboratorio, 724
teoría formal de la, 766–773
teorema óptico, 743, 759
Véase también transmisión, reflexión, colisiones
y polarización, 764
dispersión (variancia), 896
de un operador, 216
de un paquete, 77, 144
de osciladores, 332–333
de partículas libres, 287
de una variable dinámica, 216
del momento angular, 368
paquete de mínima, 227–228, 236, 332–333
y eigenestados, 215, 250–251
Véase también fluctuaciones
distancia, entre estados, 230
distribución
de Bose, 811
de Bose-Einstein, 784
Véase también estadística de B-E
de Cauchy, 753
de Fermi-Dirac, 166, 587, 600, 784
Véase también estadística de F-D
de Lorentz, 752–753
de Maxwell-Boltzmann, 18, 578–579, 587, 657
Véase también estadística de M-B
de Planck, 5, 27, 268–270, 578, 640, 800, 812, 823, 894, 897
de Poisson, 352, 667, 811–813
de Rayleigh-Jeans, 4, 16, 18, 270, 812, 898
de Wigner, 820–822
gaussiana (normal), 50, 95, 228, 330, 890–891, 911
geométrica, 811
marginal, 893
doblete, 532
Donati, O., 36
donor, 176
Doppler, efecto, 19, 887
Drell, S. D., 865, 938
dualidad, 881
Duane, W., 732
Duck, I., 574
Dulong-Petit, ley de, 10
Dupont-Roc, J., 534, 648, 726

$\mathcal{E}$

Eberly, J. H., 813
Eckart, C., 524, 681
ecuación
de onda, 53, 56–57, 633
estacionaria, 53–54, 56–58, 75
de Smoluchowki, 281
indicial, 916, 926

secular, 484, 487–488, 496, 651
Edmonds, A. R., 389, 397
efecto Kapitza-Dirac, 733
efecto túnel. *Véase* tunelaje
Ehrenfest, P., 4, 15, 518
teorema de, 247, 292, 332, 810
eigenfunciones, 58, 77
de Schrödinger, 58–62, 95
del momento angular, 369
del operador de impulso, 303
desarrollo en términos de, 195
ortogonalidad de las, 59–60, 195
y dispersión, 217
eigenvalores, 55–59, 211
ecuación de, 56–59, 73, 191, 194
problema de, 55, 58–59
realidad de, 193
significado físico, 55, 215–216
y método de Ritz, 651–652
y teoría de la probabilidad, 229
eikonal, 149
Einstein, A., 3, 7–11, 33, 268–269, 271, 515–518, 578, 877–878, 883
coeficientes de, 268–271, 415, 503, 632, 638–642, 896, 902
Einstein-de Haas, efecto, 515–516
electrodinámica cuántica, 268, 272, 288, 344, 534, 537, 621, 640–642, 853, 893
Véase también segunda cuantización
electrodinámica estocástica, 549, 621, 875, 884–914
y correcciones radiativas, 893, 895
y estabilidad atómica, 885–886
elemento de matriz reducido, 405–406
emisión de radiación, 4, 7, 268–269, 632–643
espontánea, 268, 640
inducida (estimulada), 269, 632, 642
aproximación de onda larga, 636
transiciones dipolares, 274, 638, 718
empate de soluciones, 121, 122, 125, 128, 132, 140, 145, 153
energía
de amarre (de disociación), 218, 706, 707
de ionización, 655, 682, 688
del punto cero, 155, 333–334, 336, 346, 426, 588, 641
y estabilidad atómica, 885
enlace químico
covalente, 679, 699, 703, 708
de valencia, 702
iónico, 679, 699, 703
ligadura metálica, 710
Véase también valencia
ensemble, 38, 185–187, 189, 216, 248, 783, 877
canónico, 799, 823, 894
de osciladores, 802
de partículas libres, 50, 192
gran canónico, 800
EPR, trabajo, teorema o paradoja, 539–543, 546–547, 550, 878
Epstein, J., 462
Epstein, S., 462
equipartición de la energía, 18
principio de, 4, 19
ergodicidad. *Véase* principio ergódico
Esaki, L., 178
escalón de potencial, 119–125
espacio
de Banach, 313, 315
de Hilbert, 313, 316
vectorial normado, 313–314
Espagnat, B. d', 824
espectro
atómico, 11, 13, 432, 678
continuo y normalización, 297
degenerado, 432, 441
no degenerado, 860
de un operador, 211
estructura continua *vs.* discreta, 14, 71–72
y estadística, 582–588
y método WKB, 156
y número de dimensiones, 463–464
espín, 383, 519–565, 567
polarización de electrones, 764, 791, 797, 804
tensor de, 845
y estadística, 578–580
Véase también momento angular, acoplamiento espín-órbita, espín-espín y matrices de Pauli
espinores, 384, 520–522, 838
esféricos, 857–859
estabilidad atómica, 885–886

estadística
  clásica, 18, 578–580, 718
    Véase también de M-B
  cuántica, 578, 888
    Véase también de F-D y B-E
  de Bose-Einstein, 578, 802
  de Fermi-Dirac, 175, 579, 802
    y teoría de la conducción, 175, 587
    y teoría de metales, 165–167
  de Maxwell-Boltzmann, 579
  Véase también distribución
estado de vacío, 593
estados
  coherentes, 349–350, 352–353, 357, 817
    en la electrodinámica cuántica, 349
  comprimidos (prensados), 353
  deslocalizados, 141
  enredados. *Véase* entrelazados
  entrantes, salientes, 768, 770
  entrelazados, 412, 538, 559, 601–604, 684, 694
  estacionarios, 268
  excitados, 268
  incoherentes, 100
  ligados, 65, 69, 71, 226
    en el átomo hidrogenoide, 429–432
    en un pozo rectangular, 63–66, 125–128, 144–146, 755–756, 779
    localizados, 142, 144
    y polos de la matriz S, 755
  metaestables, 686, 754
  puros, 100, 551, 795–798, 805, 825
  s, p, etc., 373
  squeezed. *Véase* comprimidos
estereoquímica, 711
Estermann, I., 34
estocástico, fenómeno, 39, 228, 249, 333, 346, 879
estructura fina, 528–534
  constante de, 436, 533, 687, 833, 853
Euler, ángulos de, 426
extensión de un operador, 300

$\mathcal{F}$

factor de forma, 737
  atómico, 739–740
Faget, J., 37
Faraday, M., 437
fase
  espacio, 185, 893
  Véase también corrimiento de fase
Feenberg, E., 743
Fermi, E., 34, 579, 653, 661, 692, 766
  energía de, 166–169, 587
  fermi (unidad), 931
  regla de oro de, 630, 772
  superficie de, 166
fermiones, 574–580
  y funciones de onda antisimétricas, 574, 584–586
Fernández, F. M., 460
Ferreira, E. M., 293
Ferrero, M., 547
Feynman, R. P., 107, 276, 320, 802, 825
  fórmula de, 106–107
  propagador de, 85, 106–107, 803
Feynman-Hellman, fórmula de, 501
Floquet, teorema de, 173
fluctuaciones
  de energía y efecto túnel, 134–135, 218
  del campo de radiación, 7, 33, 271, 345, 642, 812, 884, 894
  y conmutadores, 221–224
  y ecuación de movimiento, 247–249
  y eigenestados, 217, 221, 250
  y *Zitterbewegung*, 845–847
Fock, espacio de, 593
Fock, V. A., 621–624
Foldy-Wouthuysen, transformación de, 863–864, 871
fórmula de guía, 103
fotoeléctrico, efecto, 9, 643–646
  sección diferencial, 645
fotón, 7–9, 27, 344, 637
  espín del, 8, 377, 415, 574
  momento del, 8, 20
Franck, J., 716
  y Condon, principio de, 716, 720
  y Hertz, experimentos de, 15
Fresnel, A., 7
Friedman, B., 86
Frisch, R., 34
Frobenio, método de, 916, 926, 928
fuerzas de dispersión (de van der Waals), 619–621, 897
  entre placas conductoras, 911

retardadas (van der Waals-London), 621
tensoriales, 557
fuerzas de oscilador, 504
función
característica, 816–817
comportamiento asintótico, 69–70, 916–917
de Bloch, 173
de Green, 86–89
de onda (de estado), 45, 54–56, 69, 73, 76–78, 99, 185–187
fase de la, 46, 103, 108, 186–187
ortogonalidad de la, 59–63
propiedades de la, 55–59
simetrizada, 571–573, 580–582, 601
Véase también vector de estado
de partición, 799, 801, 894
de peso, 920
de los polinomios de Hermite, 922
id. de Legendre, 923
de trabajo, 9, 27, 165, 167, 170
entrante, 770
generadora, 920
de las funciones de Bessel, 928
id. esféricas, 930
de los polinomios asociados de Laguerre, 927
de los polinomios de Hermite, 921
de los polinomios de Legendre, 452, 923
de momentos, 816
saliente, 769
funciones de Wigner, 393
funciones propias. *Véase* eigenfunciones

$\mathcal{G}$

Galileo, transformación de, 112
Galindo, A., 153, 522, 755, 813
Gamow, G., 158
García-Colín, L., 11
Garritz, A., 680
gas cuántico bidimensional, 180
gases raros (inertes o nobles), 554, 675, 679, 697, 708
gato de Schrödinger, 539–540
Gaunt, teorema de, 399
Geiger, H., 12
Gelfand, I. M., 748
Gell-Mann, M., 767
generador
de rotaciones infinitesimales, 261, 264–265, 520
de transformaciones infinitesimales, 260, 262, 309
e integrales de movimiento, 261–262
de traslaciones infinitesimales, 261, 263
de traslaciones temporales, 264
Gerlach, W., 516
Germer. L. H., 33, 46–47
Gerver, J., 878
Ghirardi, G. C., 553, 581
Gibbs, J. W., 7
Glauber, 349
operador de, 352, 357–358
y estados coherentes, 350, 357, 817
representación de, 817
Gleason, teorema de, 541, 786, 880
Goeppert-Mayer, M., 689
Goggin, M. E., 911
Goldberg, A., 144
Goldberger, M. L., 767
Goldstein, H., 284
Gómez, B., 889
Goudsmit, S., 518
grado de impureza, 796
Graham, R. N., 878
Green, función de, 85–90, 107, 115
de la ecuación de Helmholtz, 88–89, 730
de la ecuación de Poisson, 86–87
definición, 86
en términos de eigenvectores, 236
Véase también propagador
Greenberger, D. M., 549
grupo de permutaciones, 610
grupo de simetría del hamiltoniano, 261
Grynberg, G., 648, 726
Gurner, R. W., 158

$\mathcal{H}$

Haag, R., 767
Haas, J. W. de, 515
Hacyan, S., 902
halógenos, 679, 709
Hamilton, ecuaciones de, 22

hamiltoniano, 22–24
de Dirac, 836, 863
de tres osciladores acoplados, 609
de varias partículas, 705
grupo de simetría del, 261
para fuerzas centrales, 374–376
para un campo magnético, 438, 474
y ecuaciones canónicas, 22, 241–242, 252
y leyes de conservación, 247
Hannay, fases de, 444
Hartree-Fock. *Véase* método variacional
Hartree, R., 621
Hassé, H. R., 620
Haxel, O., 689
Heisenberg, W., 31–32, 573, 876–877, 881–883
ecuaciones de, 245, 251–253, 367, 423, 465, 659
Véase también descripción de, desigualdades de
Heisenberg-Robertson, desigualdades de, 223, 409
Heitler-London, método de, 702–703, 707
Heitler, W., 702
helicidad, 838, 848, 850, 865
Hermite
ecuación de, 336, 918–921
polinomios de, 336–337, 920–922
Hertz, G., 15
Hertz, H., 9
Hibbs, A. R., 277
hibridización de orbitales, 711–712
Hilbert, espacio de, 62, 201–203, 297–300, 386
subespacios coherentes, 211, 324
Hillery, M., 822
Hirschfelder, J. O., 287
Home, D., 542, 875, 880
Hooker, C. A., 878
Howard, S., 353
hoyos. *Véase* vacancias
Hughes, D. S., 681
Hund, F., 675
reglas (empíricas) de, 675
Hylleraas, E. A., 681, 688

I

imagen (de Schrödinger, de Heisenberg, etc.). *Véase* descripción de ...
impulso. *Véase* momento
indeterminismo, 546, 877, 879
indistinguibilidad, 569
integrales de movimiento y simetrías, 258–267
interacción espín-órbita. *Véase* acoplamiento espín-órbita
intercambio, 569, 619, 703
degeneración de, 570, 571, 573, 585
en sistemas de dos partículas iguales, 571–572, 584, 588
en sistemas de N partículas iguales, 567–570, 572, 573
en sistemas de tres partículas iguales, 570, 584–585, 609
energía de, 583
interacción de, 583, 686
operador de, 569, 571–572, 584, 609
y desdoblamiento de niveles, 583, 685–687
interferencia, 36, 42–44, 47
de ondas, 33
entre estados, 99, 762
interferometría de neutrones, 538, 549–551
interpretación de ensemble. *Véase* interpretación estadística
interpretación de la mecánica cuántica, 875–881
estadística, 38, 45, 217, 249, 875, 877–883
incompletez de la descripción, 39, 271, 877
la electrodinámica estocástica, 875, 884
la mecánica cuántica estocástica, 908
naturaleza del corpúsculo cuántico, 881
objetiva, 875–876
ortodoxa o de Copenhague, 38, 45, 876–881
problema del indeterminismo, 39, 879, 882
significado de la función de estado, 45, 877, 882
subjetiva, 876

variables ocultas, 879
invariancia de Galileo, 112
invariantes adiabáticos, 15, 22
inversa de un operador diferencial, 90
Isham, C. J., 542
isoespín, 764

J

Jacobi, identidad de, 235, 292
James, R. W., 334
Jammer, M., 884
Jánossy, L., 882–883
Jáuregui, A., 519
Jáuregui, R., 902
Jaynes y Cummings, modelo de, 665
Jaynes, E. T., 644
Jensen, J. H. D., 689
Jiménez, J. L., 878
Jönsson, C., 36
experimento de, 36
Jordan, P., 31, 596
Julg, A., 218

K

Kaempffer, F. A., 809
Kármán, T. von, 11
Kato, método de, 618
Keller, J. B., 178
Kellner, G. W., 681
Kemble, E. C., 883
ket. *Véase* vector ket
Khare, A. V., 509
Kirchhoff, G. R., 16
Klein-Gordon, ecuación de, 101, 114, 829–832, 840, 852, 860, 870
Kochen y Specker, teorema de, 217, 541
Koga, T., 878
Kossel, W., 699
Kramers, H. A., 149, 843
fórmula de, 463, 467
Kronecker
delta de. *Véase* delta de Kronecker
producto de, 299–300
Kronig, R. de L., 170
y Penney, teoría de, 170–173
Kubo, Identidad de, 327

L

Laguerre
ecuación de, 926
polinomios de, 926–927
polinomios asociados, 926–927
Laloë, F., 542
Lamb, W. E., 534, 637, 644
efecto, 534–535, 640–644, 894
Landau, L. D., 16, 23, 524, 736, 746, 748, 762, 784, 881
Landé, A., 515, 518, 732, 883
factor de, 515, 526, 528
Langer, R. R., 153
Langevin, P., 33
lantánidos, 674–676, 679
Larmor
fórmula de, 271
frecuencia de, 441, 526, 810
precesión de, 441
láser, 143, 642–643
Laue, M. von, 47
led, 176
Legendre
ecuación asociada de, 371, 924
ecuación de, 922
polinomios de, 451, 743, 922–924
funciones asociadas, 371, 924–925
Véase también armónicos esféricos
y desarrollo de una onda plana, 451–452, 741
Levi, D., 878
Levitan, B. M., 748
Lévy-Leblond, J.-M., 290, 409, 538
Lewis, G. N., 7
Lifshitz, E. M., 16, 23, 524, 736, 746, 762, 881
límite clásico, 67, 154, 249, 338
Liouville, ecuación de, 794, 795, 798, 816
Lippmann, B. A., 767
Lippmann-Schwinger, ecuación de, 768–769, 779
localidad, 123, 249, 537–549
no localidad, 123, 550, 881
localidad, postulado de, 542
Lochak, G., 635
London, F., 619, 702
longitud de dispersión, 747
López-Peña, R., 902
Lorentz, H. A., 437, 442, 877
Loskutov, Y. M., 153, 881
Ludwig, G., 878

Lyman, T., 15
serie de, 15, 433–435, 526
Lyuboshitz, V. L., 588

Lyman – método

$\mathcal{M}$

Madelung, E., 882
magnetón de Bohr, 440–441, 516, 519
nuclear, 447, 535
Mairman, R., 588
Mandelstam-Tamm, desigualdades de, 250, 410
mar de Dirac, 834
Marc, G., 463
Margenau, H., 61, 173, 883
Marsden, E., 12
Marshall, L., 34
Marshall, T. W., 887, 908
Martínez, J.R., 878
Martínez, R. P., 868
masa reducida, 23, 423, 436, 448, 529, 555, 680, 713
máser, 143
Maslov, V. P., 178
matrices γ, 836–837, 840–843
pares, impares, 863
matriz de densidad, 783–827
cambio de representación, 792
definición, 783
descripción de un sistema abierto, 787, 790
ecuación de Bloch, 802–803
en la representación de coordenadas, 792, 815, 824
en la representación de interacción, 816
ensemble canónico, 799, 823
ensemble gran canónico, 800
estados puros, 789–791, 795–798, 805, 825
evolución temporal, 795
mezclas, 789, 798
propias e impropias, 824
para partículas libres, 824
para sistemas en equilibrio, 799–804
para un ensemble de osciladores, 804
polarización, 791, 797, 804–808
postulado de fases al azar, 789
postulado de pesos a priori, 788
propiedades fundamentales, 790–795
reducida, 551
superposición coherente, 789
superposición incoherente, 789, 797
tabla de estados, 783–784
y desigualdades de Heisenberg, 814–815
y distribución de Planck, 801, 812
y distribución de Wigner, 820–822
y mecánica estadística, 798–804
y movimiento de un dipolo magnético, 809–810
y teoría de perturbaciones, 825
y tiempo de estacionaridad, 813
matriz de dispersión
definición normal, 742
entre diversos canales, 758
estados entrantes y salientes, 768
para la onda l, 742
polos de la matriz S y estados ligados, 754
unitaridad, 146, 744
y coeficientes de transmisión y reflexión, 131
y operador de evolución, 631, 770
Véase también corrimiento de fase, dispersión
matriz de transición, 772–773
matriz S. *Véase* matriz de dispersión
Matteucci, G., 36
McClendon, M., 135
McMillan, W. G., 463
mecánica
cuántica estocástica, 908
matricial, 31–32, 204, 242–243
ondulatoria, 54
Mendeleyev, D. I., 672, 678
Merli, P. G., 37
Merzbacher, E., 61, 494, 524, 736
mesoátomos, 556–557
mesomerismo, 702
Messiah, A., 45, 881
metaestable, 686
metafísica experimental, 546
metales, 165–170, 675
alcalinos, 19, 532, 678, 709
alcalinotérreos, 678
de transición, 674–675
teoría de. *Véase* metales
método de correlaciones, 657

método de transformaciones canónicas, 499
método LCAO, 701–703
método variacional, 613–624
de Hartree-Fock, 621–624, 654, 667, 671, 688
ecuaciones de Fock-Dirac, 623–624
y método de Thomas-Fermi, 694
y átomo de H, 615–618
y átomo de He, 681, 687–688
y diamagnetismo del He, 692
y fuerzas de van der Waals, 619–621
y método de Thomas-Fermi, 654–655, 692
y método WKB, 666, 692
y modelo nuclear, 689
y molécula de H, 704–707
y oscilador armónico, 666
y solución de una ecuación de eigenvalores, 613, 615
y teoría de perturbaciones, 666
método WKB, 149–182, 473
fórmulas de conexión, 153, 156
región de validez, 151
teoría de semiconductores, 176–177
y coeficiente de transmisión, 158, 168
y cuantización de la energía, 155
y decaimiento, 156–158
y ecuación de Hamilton-Jacobi, 150
y efecto Stark, 494, 509
y efecto túnel en metales, 165
y emisión fría, 168
y método variacional, 666, 692
y oscilador armónico, 356, 666–667
y potencial de contacto, 169
y problema coulombiano de dispersión, 425
y reglas de cuantización en varias dimensiones, 178–182
y teoría de la conducción, 170–178
y tiempo de retardo, 161–165
mezclas, 101, 551, 798
impropias, 824
Millikan, R., 9
Milonni, P. W., 911
Minami, ambigüedad de, 766
Missiroli, G. F., 36
modelo de capas, 671–680, 689–692
modelo de Jaynes y Cummings, 665
modelo de localización espontánea, 553
molécula
de agua, 711
de amoníaco, 142, 711
de H, 699–707, 718–720
de metano, 712
diatómica, 425–427, 466, 699, 712, 721
efectos del espín nuclear, 719–720
efectos del movimiento nuclear, 712–718
energía de disociación, 706, 713
espectro de bandas, 716–717
espectro vibracional-rotacional, 714–716
estructura espacial, 710–711
orto y parahidrógeno, 719, 784
potencial de Morse, 460, 713, 720
Møller, C., 767
momento angular, 23, 265, 365–419, 424, 718
adición de dos, 386–388
cuantización del, 153, 369
de un sistema de tres electrones, 562
del fotón, 377, 415
eigenvalores y eigenfunciones, 369–376
espinorial, 377, 383
número cuántico magnético, 371, 440–441, 496
relaciones de conmutación, 366–368, 378, 400
representación matricial, 376–383
tiempo característico de evolución, 368
total $\hat{\mathbf{J}}$, 377
y desigualdades de Heisenberg, 368–369, 409–410
y torque, 367
momento canónico, 438
momento cinético, 438
Véase también momento angular
momento cuadrupolar eléctrico, 438, 667
momento dipolar
eléctrico, 466, 492, 503, 718, 852, 856
magnético. *Véase* momento magnético
movimiento de un dipolo magnético, 809–810

momento magnético, 440, 448, 467–468, 516–519, 523, 535–537, 690, 852
anómalo, 537, 640, 853
intrínseco, 518, 522, 690
momento Montemayor, R., 460
–operador Moore, S. M., 889
Morones, R., 260
Morse, P. M., 713
potencial de, 460, 468, 713, 720
Moshinsky, M., 868
Mott, sección de, 763
movimiento browniano, 7, 346
Moyal, J. E., 822
Muirhead, H., 764
multiplete, 437, 524
Murphy, G. M., 61, 173

$\mathcal{N}$

Namiki, M., 549
Nauenberg, M., 353
Nelson, E., 908
Neumann, J. von, 32, 784
ecuación de, 794
teorema de, 880
Newton, R. G., 748, 767
Nilson, D. R., 878
nodos de las funciones de onda, 66, 72, 155, 614
normalización
de Born, 78–79, 104
de Dirac, 83–84, 104, 298
de la función de onda, 44, 78
de una onda plana, 78, 84
notación relativista, 938
número atómico, 671, 675
número *c, q*, 191
números cuánticos, 221, 324, 371, 431–432, 437, 496, 518, 526, 585, 609, 671
eléctrico, 496
números de ocupación, 345, 575–576
números mágicos, 689–690, 697

$\mathcal{O}$

observable, 31, 196, 325
O'Connelly, R. F., 822
Omero, C., 581
Omnès, R., 880
onda evanescente, 145, 861
onda piloto, 103
onda rotatoria, aproximación de, 657
operador(es), 187
comportamiento dinámico, 245, 251–253
conjunto maximal, 324–325
de ascenso y descenso, 378, 452–460
para momento angular, 378–379, 381–382, 385, 455–457, 519
para problemas centrales, 458–460
de carga, 324
de corrimiento de energía, 651
de desplazamiento, 263–264
de energía, 191
de energía cinética, 190, 367
de espín, 520
de evolución, 211, 232, 253–254, 646
de intercambio, 569, 571–572, 609
de Dirac, 584
de momento, 186–188, 191–194, 304
de momento angular, 264–265, 365, 375, 440
de número, 345, 606, 608, 800
de paridad, 266, 492, 572
de posición, 303
de proyección, 211, 236, 310–313, 321, 609, 785, 796, 806, 823
de rotaciones, 393, 427, 520–521, 561
descomposición espectral, 206
desviación de un, 216
desviación estándar, 216, 225–226
en el espacio de Hilbert, 201–202
función de un, 323–324
hamiltoniano, 190–191, 367
hermitianos, 194, 198, 214
lineales, 193
promedio de, 783, 787
representación matricial, 192–203, 321
elementos de matriz, 198–199, 242–243
tensoriales, 393
unitarios, 255, 308–310
valor esperado de, 189, 196, 211, 785–786, 816
varianza de un, 216–217
vectorial, 265
y conmutadores, 214, 221, 231, 300
y observables, 196, 324

y teoría de representaciones, 203, 309
y variables dinámicas, 185–194
Véase también representación
operador estadístico. *Véase* matriz de densidad
Oppenheimer, J. R., 712
Oppy, G., 547
óptica estocástica, 889, 897, 908
orbitales, 678
de valencia, 702
hibridización de, 712
método de, 701
moleculares, 700, 707
ortogonalidad
de polinomios, 920
asociados de Laguerre, 927
asociados de Legendre, 373
de Hermite, 921
de Legendre, 923
de vectores propios, 195
ortohelio, 685
ortohidrógeno, 719, 784
ortonormalidad, condición de, 61, 202
oscilaciones de Rabi, 659
oscilador anarmónico, 508
oscilador(es) armónico(s), 25–26, 329–364
cuatro desacoplados, 610
de Dirac, 868
descripción de Heisenberg, 347–349
dos acoplados, 353–356, 466, 486–487, 510, 609
eigenfunciones del hamiltoniano, 334–338
en electrodinámica estocástica, 889–897
en equilibrio a temperatura arbitraria, 784, 800–802, 823, 894
en un campo eléctrico uniforme, 479–481, 491, 509, 667
energía media, 333
estados coherentes del, 349–353, 817
excitado por un campo eléctrico, 479
paquete de osciladores, 330–334, 895
perturbado, 507
reglas de selección, 338–340
tratamiento con la teoría de Bohr, 25–26
tres acoplados, 609
tridimensional, 360, 466, 556, 562
y desigualdades de Heisenberg, 333, 896
y método variacional, 666
y método WKB, 356, 666
y modelo de capas, 690, 697
y operadores de creación y aniquilación, 340–346, 454–456, 458, 640
y péndulo cuántico, 509
y teorema del virial, 360, 462, 823
Overhauser, W., 549, 550

$\mathcal{P}$

paquete
de mínima dispersión, 227–228, 237, 329, 333, 349, 350, 353, 360, 896, 911
de ondas, 77–78, 90–92
de osciladores armónicos, 330–334, 895
dispersión de un, 77, 288, 329
en la representación de momentos, 305
retardo al cruzar una barrera, 161–165
velocidad de propagación, 92
paradoja
de Klein, 861
del gato, 878
EPR, 878
parahelio, 685
parahidrógeno, 719, 784
paramagnetismo, 553–555, 823, 897
susceptibilidad paramagnética, 554
paréntesis de Poisson, 241, 900
e integrales de movimiento, 242
propiedades, 292
y conmutadores, 243–244
paridad
de la función de onda, 109, 325, 572, 614
de los armónicos esféricos, 373
e intercambio, 569, 572
operador de, 266, 572
Parseval, teorema de, 62
partícula libre, 58, 75–95, 97, 104–106, 450–452, 634

partícula libre (*continúa*)
función de onda, 76, 303, 726
en términos de funciones de Legendre, 451–452, 741
paquete de, 77–78, 90–92, 237, 287, 306
propagador de, 84–86, 232, 307
relativista, 114, 831–832, 846
y ecuación de Schrödinger, 75, 218
Paschen, F., 15
Back. *Véase* Zeeman, efecto
Pascual, P., 153, 755, 813
Pauli, W., 515, 521, 576, 876, 881
ecuación de, 522–523, 561, 852–854
matrices de, 322, 383–384, 414, 519, 561, 835
Véase también espín y momento angular
principio de, 166, 518, 575–576, 585, 619, 623, 653, 671
y estructura atómica, 671–672
teorema fundamental de, 841
Pauling, L., 711
Pearle, P., 878
Peltier, efecto, 170
péndulo cuántico, 509
Penney, W. G., 170
Peña, L. de la, 460, 518, 889, 902, 908
Pereyra, P., 878
Perrin, J., 33
perturbaciones
teoría dependiente del tiempo, 624–632
impulsivas, 627
lentas, 627
método de Dirac, 625
periódicas, 631–632
probabilidad de transición, 627, 629, 732
regla de oro, 630
transiciones resonantes, 632, 640
y coeficientes de absorción y emisión, 638
y degeneración, 627, 629, 690
y teoría estacionaria, 629
teoría estacionaria, 473–514
de sistemas degenerados, 481–486
de sistemas no degenerados, 474–481
desarrollo de Rayleigh-Schrödinger, 491
ecuación secular, 484, 487–488
para variables dinámicas, 508
rango de aplicabilidad, 490–491, 508
repulsión de niveles, 479, 506
y átomo de He, 437
y fuerzas de van der Waals, 619, 652, 667
y método variacional, 613–615, 666
y molécula diatómica, 712
y simetrías del hamiltoniano, 492
y solución exacta para dos osciladores acoplados, 486–491
y solución exacta para el oscilador armónico, 479
Peshkin, M., 443
Pickering, E. C., 15, 437
Planck, M., 4–8, 11, 877
constante de, 5–6
distribución de. *Véase* cuerpo negro
fórmula de, 5, 19
hipótesis de, 4, 18, 26
Podgoretskii, M. I., 588
Podolsky, B., 878
Poisson
ecuación de, 86, 89, 654
paréntesis de, 241, 900
poissonianos, 900–902
y conmutadores, 907
polarizabilidad (tensor de), 493
polarización, 434, 502, 633, 700, 764, 797, 804
Polder, D., 621
polos de la amplitud de dispersión, 777
Popper, K. R., 883
positrón, 346, 386, 555, 834
positronio, 555
postulado de cuantización. *Véase* reglas de cuantización
potencial
de contacto, 169
y potencial termoeléctrico, 170
de intercambio, 623
periódico, 732
Véase también Kronig y Penney
promedio, 461, 623, 653, 671
químico, 600

pozo de potencial, 63, 155, 178
rectangular, 63–68, 125–138, 144
degeneración de niveles, 144
discontinuidad de la función de onda, 104
doble, 139–144, 146
eigenfunciones para potencial infinito, 65–68, 73, 74, 108, 181, 445–446, 586
esférico, 445–450, 755, 870
espectro de energía, 125, 128–129, 146
espectro para potencial infinito, 65, 275
estado base de N partículas, 586
reglas de selección, 274
sección de dispersión por un, 756
y corrimiento de fase, 449–451, 755
y estados ligados, 65, 126–131, 146, 445, 779
y matriz de dispersión, 146
y modelo de capas, 689
y resonancia, 756–757
y corrimiento de niveles, 137–138
Pozzi, G., 36
Pradhan, T., 509
principio
de exclusión. *Véase* Pauli, principio de
ergódico, 18–19, 701
probabilidad
axiomas de la teoría de, 228–229
de transición, 85, 269, 426, 629–632, 635, 644, 732
en segunda cuantización, 639–640
interpretación, 44–45, 876
y mecánica cuántica, 228–231
Véase también densidad de
Proca, ecuación de, 829
producto escalar, 201–204, 207–208, 300, 302, 384
producto tensorial, 401
Projorov, A. M., 143
propagador, 107, 115, 307, 646, 647
de oscilador armónico, 361
de partícula libre, 84–86, 107, 232
fórmula general, 107–108, 253, 626
para campo uniforme, 109–111
Véase también funciones de Green
propiedades de los electrones
estadísticas, 38–45
ondulatorias, 32–39, 44–45, 888
proyectores, 211, 310–319, 380, 786
de energía, 872
de espín $1/2$, 321–322, 326, 806, 823
de estados simétricos, 600
de $j \pm 1/2$, 322–323
propiedades generales, 236, 310–313
y estados puros, 795–797
y función de un operador, 323–324
y operadores de intercambio, 609
Véase también operadores de proyección
Przibram, K., 877
punto
cuántico, 180
ordinario, 915
ramal, 915–916
singular, 94, 917, 918
esencial, 915–918
irregular, 915–917
regular, 915–918

$\mathcal{Q}$

quark, quarkonio, 513

$\mathcal{R}$

Rabi, frecuencia de, 659, 669
Rabitz, H., 135
Racah, G., 389
radiación
cuadrupolar, 668–669
dipolar magnética, 668
Véase también Einstein, coeficientes de
radiación del punto cero, 268, 811, 880
Ramsauer-Townsend, efecto, 129, 778
rango efectivo, 748, 779
Rarita-Schwinger, ecuación de, 829
Rauch, H., 549
Rayleigh, Lord (J. W. Strutt), 491, 613, 743
-Jeans. *Véase* distribución de
principio de, 613
-Schrödinger, desarrollo de, 491, 498–500, 506
rayos cósmicos, 835
reacción de radiación, 504, 889, 896, 904, 913

realismo – Rydberg

realismo, 876, 878
realismo local, 546, 908
Rechtman, R., 7, 878
reflexión, coeficiente de, 124, 130, 132, 133, 138, 146, 860
régimen cuántico, 897, 901
regla de oro, 630
reglas
  de correspondencia, 233, 822
    de Weyl, 233, 822
  de cuantización
    de Bohr, 23–24, 886
    de Dirac, 243
    de Heisenberg, 243
    de Wilson-Sommerfeld, 23–28, 178–179
    invariancia de las, 256
  de selección, 274, 406, 407, 639, 686
    del H, 432, 441–442, 526
    del oscilador armónico, 338–340
    del rotor, 426–427
    de un operador tensorial, 393
    de un pozo rectangular, 275
    de una molécula diatómica, 426–427, 720
  de suma, 293–294
    de Thomas-Reiche-Kuhn, 293
  de superselección, 324
reglas semánticas, 548
Reichl, L. E., 597
relación (teorema) espín-estadística, 574
relación giromagnética, 442, 515–516, 522, 809
  de Bohr-Peierls-Placzek, 743
relaciones de incertidumbre o de indeteminación. *Véase* desigualdades de Heisenberg
representación
  cambio de, 208, 256, 301
  columna, 319
  de coordenadas, 203, 206, 303–307, 392, 815
  de Glauber, 817
  de momentos, 207, 303–307
    para el oscilador armónico, 356–357, 892
  de número, 593
  de un operador en una base arbitraria, 209, 308
  matricial de operadores, 197, 321
  q, n, 301–303
  R de la matriz de densidad, 818
  teoría de la, 203, 301–310
  Véase también operadores
repulsión de niveles, 479
resonancia magnética, 657, 810
resonancias en la teoría de dispersión, 128, 749, 766
restricción de un operador, 312
Retherford, R. C., 534
retorno, puntos de, 58, 71, 152–154
Rimini, A., 553, 581
Ritz, W., 15, 613
  método de, 613, 651
  -Paschen, serie de, 15, 434
  principio combinatorio de, 14, 613
Robbins, J. M., 574
Robertson, H. P., 223
Rodrigues, fórmula de, 920
  para los polinomios asociados de Laguerre, 927
  para los polinomios de Hermite, 337, 921
  para los polinomios de Legendre, 923
Roman, P., 773
Rosales, M., 878
Rosen, N., 878
Rosenfeld, L., 881
Ross, M., 767
Ross-Bonney, A. A., 878
rotaciones
  operador de, 265, 520, 561
    para espinores, 520, 561
  Véase también generador de transformaciones infinitesimales
rotor, 26, 218, 425–427, 457, 461
  reglas de selección, 426–427
  solución general, 461
  y péndulo cuántico, 509
Roy, S. K., 353
Rueda, A., 889
ruido blanco, 887, 913–914
Rutherford, E., 5, 11–14, 723, 736
  fórmula de dispersión, 736, 763
  modelo planetario, 12–13
  Véase también dispersión de
Rydberg, J. R., 14
  constante de, 14–15, 24, 431, 436–437

ley empírica de, 14, 24

S

Sachs, M., 878
Salas, A. L., 868
Salesi, G., 846
Salpeter, E. E., 494, 496, 556
Sánchez del Río, C., 522
Santos, E., 230, 346, 542, 547, 548, 885
Satchler, G. R., 389, 524
Saxon, D. S., 144
Schey, H. M., 144
Schiff, L., 736, 881
Schilpp, P. A., 7, 877
Schlicher, R. R., 637
Schmidt, método de, 61
Schrödinger, E., 32, 54, 59, 101, 349, 491, 877
  ecuación de, 2, 34, 39, 53–54, 58, 64, 75, 97, 191
    como solución de un prolema variacional, 615
    con potencial complejo, 111
    condiciones de frontera, 61, 78, 430
    en la representación momental, 305
    estacionaria, 53–74, 615
    forma general, 97–117
    función de. *Véase* función de onda
    orígenes, 32
    para dos partículas, 421–423, 466
    para movimiento relativo de N cuerpos, 680
    para partícula en un campo magnético, 438–439, 815, 854
    para partícula libre, 740
    para un campo uniforme, 109–111, 305
    para un electrón con espín, 522
    para un rotor rígido, 425, 461
    partícula libre, 75
    radial, 376, 424, 445, 447, 463, 714
    unidimensional, 425
    Véase también ecuación de onda
  Véase también descripción de
Schwartz, J. L., 144
Schwinger, J., 288, 534, 537, 767
Scully, M. O., 637, 644, 822
sección
  de efecto fotoeléctrico, 646
  Véase también dispersión
secular, ecuación, 484, 487–488, 651
Seebeck, T. J., 170
segunda cuantización, 343–347, 588–600, 639–640, 643, 659–665, 853
  Véase también creación y aniquilación, operadores de
Selleri, F., 313, 875, 880
semiconductores, 176, 679
  aceptores, 176
  conductividad, 176
  diodos, 176–178
  donores, 176
  tipo n, 176–177
  tipo p, 176–177
  tipo p–n, 177
  transistor, 134, 177–178
serie de Clebsch-Gordan, 399
Sesma, J., 293
Shokley, W., 178
Shortley, G. H., 373
Silverte, W., 237
símbolos 3-j, 387
simetría, 258–262, 266
  ruptura espontánea, 570
  Véase también hamiltoniano, grupo de simetría del
Singh, L. P. S., 813
singulete, 389–390, 556, 674, 685, 707, 710, 762–763
sistema de dos electrones, 694–696
Slater, J. C., 877
  determinante de, 575–576, 585
Smet, P., 825
Smirnov, Y. F., 868
Smorodinskii, Y. A., 748
Sokolov, A. A., 153, 653, 881, 889
Sommerfeld, A., 23, 28, 516
  regla de cuantización espacial, 517
spin-flip, 763
squid, 143
Stark, J., 491
  efecto, 442, 491–497
    cuadrático, 492–495
    en el átomo de hidrógeno, 493–497
    lineal, 492, 496–497, 509
Stefan-Boltzmann, ley de, 3–5, 27
  constante de, 3
Stehle, P., 442

Stern, O., 34, 516
Stern-Gerlach, experimento de, 516–517, 532
Stewart, J. O., 516
Stern– Stoner, E. C., 518
tunelaje Stückelberg, E. C. G., 288
Sturm-Liouville, ecuación de, 61
subcapas
internas, 672
subespacio invariante, 386
subespacios invariantes irreducibles, 394
Sudarshan, E. C. G, 349, 574
Suess, H. E., 689
Sulcs, S., 547
superconductividad, 349, 500
superposición, 55, 98
coherente, 99–100, 789
incoherente, 100–101, 789, 797
principio de, 55, 324
Suppes, P., 878

$\mathcal{T}$

tabla periódica, 517, 575, 671–680
configuración electrónica de los elementos, 672–673, 675, 708
de Mendeleyev, 675–678
de Thomsen-Bohr, 677, 679
electrones de valencia, 678–679, 708
grupos y periodos, 675
orbitales, 675–678
orden de llenado, 675–678, 694
reglas de Hund, 675
y método Thomas-Fermi, 653, 692–694
y valencia, 678, 708–710
teleportación, 538
tensor métrico, 938
termopar, 170
Ternov, I. M., 153, 881
Thomas-Fermi, método de, 653–654, 692, 694
Thomas, L. H., 653
Thomsen, H.P.J.J., 679
-Bohr, tabla de, 677, 679
Thomson, G. P., 33, 47, 48
Thomson, J. J., 11–13
dispersión de, 21
modelo de, 12
tiempo
de estacionaridad, 813
de evolución, 250
de intercambio, 687
de retardo, 161
Tillieu, J., 825
Tomonaga, S., 288
Tonomura, A., 443
Touschek, B., 865
Townes, C. H., 143
transformaciones
canónicas, 253–258, 302, 499–501
de Bogolyubov, 513
infinitesimales, 259–265, 309
unitarias, 255–257, 302, 308–310
transición de fase, 570
transiciones
cuadrupolares, 274, 639, 719
dipolares eléctricas, 274, 338–339, 638, 719
espontáneas y campo de radiación, 268, 271, 640
inducidas, 269–270, 638
periódicas, 667
permitidas. *Véase* reglas de selección
producidas por una perturbación, 624
resonantes, 657
Véase también vida media
transistor, 177
transmisión
coeficiente de, 124, 129, 133, 134, 137–138, 146, 158, 168, 860
invariancia ante inversión temporal, 146
resonante, 129
efecto Ramsauer-Townsend, 129, 778
y vida media, 137–138, 160
trayectoria, 883
tremor, 840
triplete, 389–390, 441, 527, 556, 685, 708, 762–763
trompo esférico simétrico, 396
trompo rígido
esférico, 396
simétrico, 397
Tumanov, V., 889
tunelaje, 132–133, 139, 142, 159, 218
en metales, 165–170

y decaimiento, 135–138
Véase también transmisión
Tzara, C., 889

$\mathcal{U}$

Uhlenbeck, G. E., 518
unitaridad, 744, 770, 772

$\mathcal{V}$

vacancias, 175–176
Vaidman, L., 547
valencia
de espín, 699, 708–710
dirigida, 710
electrones de, 527, 678–679, 699, 702, 708–710
iónica, 678, 699, 703, 709–710
ligadura covalente, 679, 699, 703
ligadura de, 702
ligadura heteropolar, 699
mesomerismo, 702
saturación, 708, 710
Véase también tabla periódica
valor medio, 185–186
comportamiento dinámico, 246–249
de operadores, 188
realidad del, 193
y eigenvalores, 196, 216
valores preexistentes, 541–542, 546
valores propios. *Véase* eigenvalores
variable dinámica
y evolución temporal, 241–251
y operadores, 185–189, 214
variables canónicas conjugadas, 221, 224, 225, 242, 266
variables ocultas, 879
teoremas de von Neumann y de Bell, 540–549, 880
variancia. *Véase* dispersión fluctuaciones
vector de estado, 203, 432, 787
bra, 204, 299
ket, 204, 299
Véase también función de onda
velocidad
de fase, 75
de flujo, 41–42, 104, 908, 910–911
y fase de la función de onda, 103
de grupo, 91–92
de propagación, 53, 92
estocástica, 908–910
vida media
de estados excitados, 267–275, 346, 468, 896
del positronio, 556
y anchura, 754
y coeficiente A de Einstein, 274–275, 434
y coeficiente de transmisión, 137–138, 160
y energía compleja, 137, 754
virial
fórmula de Kramers, 463, 467
teorema del, 284–287, 293, 823
teorema generalizado, 287, 462–463
y estabilidad de órbitas, 287, 886
Vleck, J. H. van, 463

$\mathcal{W}$

Waals van der, fuerza de, 619, 700, 897
Waerden, B. L. van der, 878
ecuación de, 838, 853
Walker, E. H., 878
Wang, C. S., 704
Weber, T., 553, 581
Webster, A. G., 110
Weisskopf, W. F., 881
Wentzel, G., 149, 509
Werner, S. A., 550
Weyl, H., 233, 843
reglas de correspondencia, 822
transformación de, 820
Wheeler, J. A., 879
Wick, D., 875
Wien, ley de, 4, 19, 270, 642
desplazamiento, 27, 270
Wigner, E., 822
coeficientes de. *Véase* Clebsch-Gordan
distribución de, 822
y matriz de densidad, 822
funciones de, 393, 426
Wigner-Eckart, teorema de, 404, 524, 525
Wilson-Sommerfeld, reglas de, 23–27
y método WKB, 156, 182
Wilson, W., 23
WKB. *Véase* método WKB
Wood, R., 334

$\mathcal{Y}$

Yang, ambigüedad de, 766
Young, R. H., 519
Young, T., 7
Yukawa, potencial de, 448, 666, 735

$\mathcal{Z}$

Zassenhaus, Fórmula de, 326
Zeeman, P., 437
  efecto, 437–445, 515
    anómalo, 438, 515, 524–528
    cuadrático, 440
    normal o Paschen-Back, 438, 515, 527
Zeldovich, Y. B., 506
Zheng, W., 908
zitterbewegung, 519, 531, 840, 846, 871
  en el átomo de hidrógeno, 855–856
  en partícula libre, 845–847
  y ecuación de Dirac, 846
  Véase también tremor
Zurek, W H., 879

Introducción a la mecánica cuántica, de Luis de la Peña.
Revisión y corrección: *Abdiel Macías, Andrea Valdés*
y *el autor*

Tipografía y formación: *Raúl Zamora Márquez,*
en LATEX2" *(distribución para GNU/Linux),*
con tipos Computer Modern de 12:14 pts.

Cuidó la edición: *Axel Retif*

Ediciones Científicas Universitarias
es una coedición
de la Universidad Nacional Autónoma de México
y el Fondo de Cultura Económica

"LA PRESENTE EDICIÓN es una versión ampliamente revisada, corregida, aumentada y puesta al día de la segunda —nos dice el autor en su Prefacio a la tercera edición—. La ampliación del texto ha sido realizada más con la idea de ponerlo al día que de extenderlo, cuidando que los objetivos de la obra no se pierdan; aunque el volumen tendría que crecer por necesidad (los textos de mecánica cuántica que pretenden ir más allá de una mera introducción al tema tienden a ser muy voluminosos, tal vez demasiado), debería mantenerse dentro de límites razonables, considerando el doble uso propuesto para el libro, es decir, de texto para el nivel universitario introductorio, igualmente útil como texto en cursos avanzados o de posgrado, o, esperamos, como obra de consulta. Por otra parte, dado el tiempo transcurrido desde la primera edición (1979), se hacía necesaria una actualización al inicio del siglo XXI, pero teniendo cuidado de evitar que se tornara enciclopédica y de lectura difícil o pesada en exceso para un estudiante que ve en la mecánica cuántica más un escollo por rebasar que su futuro campo de especialización."

Entre las secciones que el autor ha aumentado con respecto a las dos primeras ediciones, se encuentran, por ejemplo, las siguientes: la mecánica cuántica como una teoría probabilista; integrales de trayectoria; el espacio de Hilbert; matrices de rotación y operadores tensoriales irreducibles, etcétera.

Asimismo, el autor incorporó varias tablas físicas y matemáticas de uso frecuente, así como un importante número de problemas ilustrativos con la intención de hacer la obra más actual y útil. En cuanto a los problemas —nos dice el autor—, "el cambio mayor consiste en que se cuenta ahora con el texto gemelo *Problemas y ejercicios de mecánica cuántica*, elaborado con la colaboración de la doctora Mirna Villavicencio" (UNAM-FCE, México, 2003).

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FONDO DE CULTURA ECONÓMICA